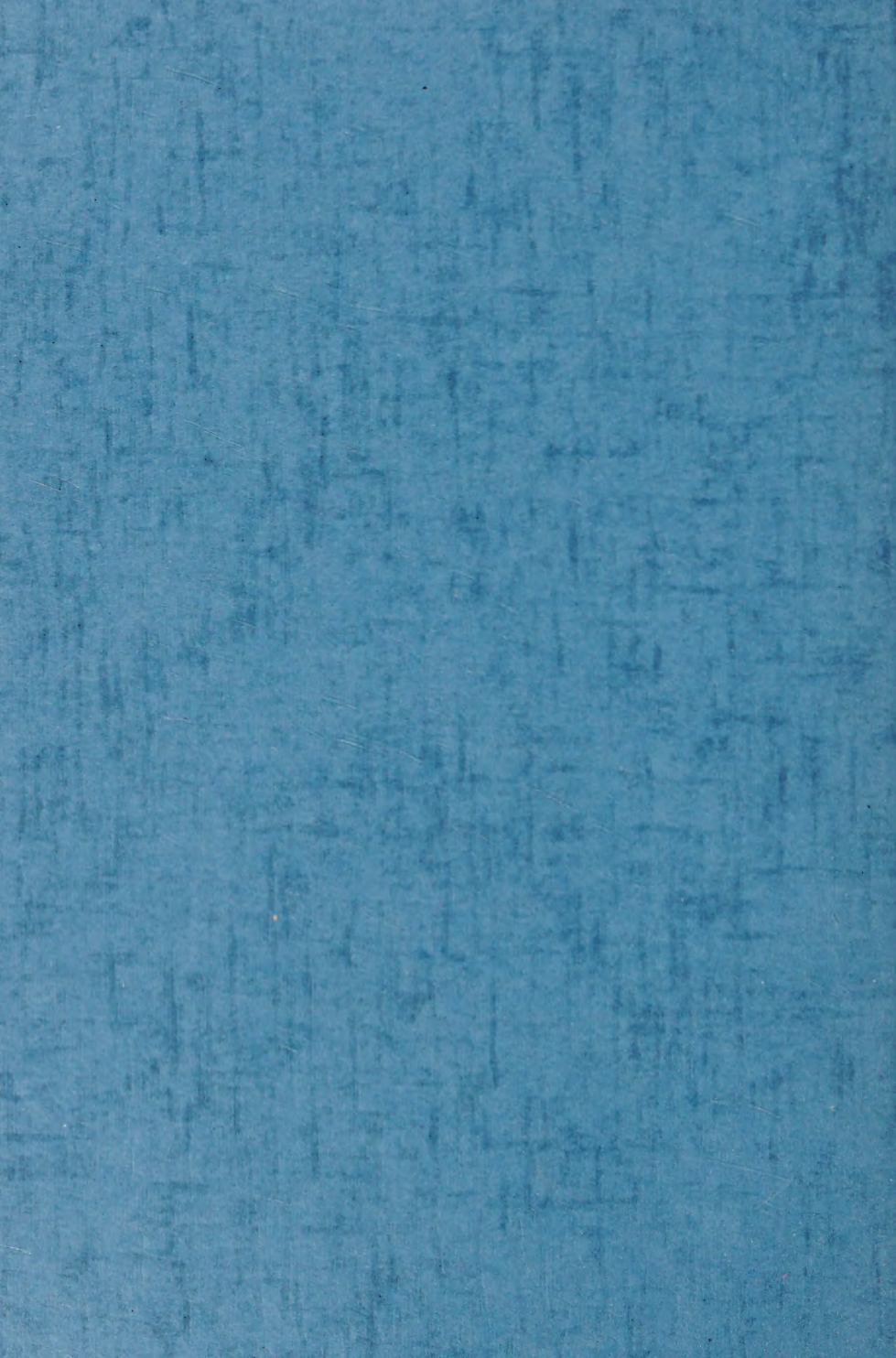


Darstellung und Charakterisierung
der ternären Chalkogenide
 A_xTiS_2 , A_xNbS_2 und A_xTaS_2

Anton Lerf

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Darstellung und Charakterisierung

der ternären Chalkogenide

A_xTiS_2 , A_xNbS_2 und A_xTaS_2

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt

von

Anton Lerf

aus

Mindelheim

München

1976

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Schöllhorn

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: 23. 7. 1976



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1973 bis April 1976 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Prof. Dr. R. Schöllhorn. Für sein stetiges Interesse und seine Diskussionsbereitschaft, die auch durch seine Berufung an die Universität Münster nicht beeinträchtigt wurden, möchte ich mich herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. A. Weiss habe ich zu danken für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und die Bereitstellung von Geräten und Sachmitteln; weiterhin bin ich ihm zu Dank verpflichtet für die Einsetzung als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistenstelle.

Herrn Dr. H. O. Becker danke ich für die praktische Anleitung und Herrn Dr. H. A. Graf für die theoretische Unterweisung und die Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse.

Herr Dr. F. Sernetz übernahm die Messungen der Supraleitfähigkeitseigenschaften. Ihm danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und viele wertvolle Diskussionen.

Der rasche Fortgang meiner Arbeit wäre ohne die Mithilfe techn. Angestellter und einiger Studenten nicht möglich gewesen.

Frau Maurer bestimmte flammenphotometrisch den Alkaligehalt vieler Proben.

Frau Moser und Herr Schönaauer führten die notwendigen mikroanalytischen Analysen aus.

Herr Dengler nahm die Datensammlung am AED vor.

Frl. Engelbrecht und die Herren Mittereder, Mizera und Möhwald arbeiteten - im Rahmen ihrer Zulassungs- bzw. Fortgeschrittenenarbeiten - am experimentellen Programm mit.

Ihnen allen danke ich herzlich.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Darstellung der ternären Sulfide aus Alkalihalogenidschmelzen	3
1. Literaturübersicht	3
1.1 Verfahren zur Synthese und Kristallzüchtung von Chalkogeniden in Salzschmelzen	3
1.2 Bekannte Darstellungsverfahren ternärer Sulfide von Metallen der IV. bis VII. Nebengruppe	4
2. Die Umsetzung von Schichtsulfiden der Stöchiometrie MS_2 in Alkalihalogenidschmelzen	6
2.1 Allgemeine Gesichtspunkte, Methode verwendete Materialien	6
2.2 Darstellung der Phasen A_xTiS_2 und A_xNbS_2	9
2.2.1 Die Alkaliverbindungen des TiS_2	9
2.2.2 Die Alkaliverbindungen des NbS_2	14
2.3 Darstellung der Phasen A_xTaS_2	16
2.4 Ausdehnung des Synthesepinzips	21
2.5 Versuche zum isothermen Transport	23
3. Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus	24
3.1 Das thermodynamische Verhalten der Halogenokomplexe	25
3.2 Das elektrochemische Verhalten der Halogenokomplexe	27
3.3 Das Verhalten des S^{2-} und des H_2S	29
3.4 Die Reduktion der Dichalkogenide zu den ternären Phasen	30
C. Röntgenographische Charakterisierung der ternären Phasen	35
1. Strukturen der in der Literatur beschriebenen ternären Phasen der IV. mit VI. Nebengruppe	35

2. Strukturen der Verbindungen $A_x(H_2O)_yTaS_2$	36
und $A_x(H_2O)_yNbS_2$	
2.1 Ableitung der Strukturen $A_x(H_2O)_yTaS_2$	36
2.1.1 Pulveraufnahmen	36
2.1.2 Einkristalluntersuchungen an	37
$K_x(H_2O)_yTaS_2$	
a) Aufnahmemethode, Ermittlung der Gitterkonstante und der Raumgruppe	37
b) Herleitung der Atomparameter	38
c) Verfeinerung der Struktur	40
d) Festlegung der noch fehlenden Atome	40
2.1.3 Intensitätsauswertung an Pulverpräparaten	42
2.2 Ableitung der Strukturen $A_x(H_2O)_yNbS_2$	42
2.2.1 Pulveraufnahmen der Präparate	42
$A_x(H_2O)_yNbS_2$	
2.2.2 Die Struktur des $K_x(H_2O)_yNbS_2$	43
2.2.3 Intensitätsauswertung einer Pulveraufnahme	46
2.3 Beschreibung und Diskussion der Strukturen	46
3. Die Strukturen der Phasen $A_x(H_2O)_yTiS_2$	49
D. Die chemischen Eigenschaften der ternären Phasen	51
1. Allgemeine Gesichtspunkte	51
1.1 Einführung	51
1.2 Literaturübersicht	53
1.3 Methoden	54
2. Solvatationsvorgänge	55
2.1 Hydratation	55
2.2 Solvation	68
2.3 Kolloide Phasen	74
3. Kationenaustausch	77
3.1 Austausch von Alkali- und Erdalkalitionen	79
3.2 Austausch von Alkalitionen gegen Übergangsmetallionen und ihre Komplexe	81

3.3 Alkylammoniumionen	84
3.4 Mesomeriestabilisierte Kationen	90
4. Stabilität der ternären Phasen	95
4.1 Die Oxydationsreaktion	96
4.2 Hydrolyse der ternären Sulfide	103
4.2.1 Schilderung der Beobachtungen und Deutung	103
4.2.2 Die Folgen der Hydrolyse	105
5. Vergleich der Sulfide A_xMS_2 mit anderen ternären Schichtsulfiden	107
E. Supraleitfähigkeit der hydratisierten ternären Phasen	108
1. Allgemeine Gesichtspunkte	108
1.1 Literaturübersicht	108
1.2 Problemstellung	110
1.3 Meßprinzip	112
2. Sprungtemperatur und chemisch-strukturelle Eigenschaften	113
2.1 Hydratation	114
2.2 Hydrolyse	118
2.3 Solvatation	119
2.4 Kationenaustausch	121
2.5 Die Phase $Li_x(H_2O)_yTaS_2$	123
3. Physikalische Aspekte	124
F. Zusammenfassung der Ergebnisse	128
G. Anhang	
1. Indizierung der Pulverdiagramme der ternären Phasen $A_x(H_2O)_yMS_2$ (A = Li, Na, K, Rb, Cs; M = Ti, Ta, Nb) Tab. 39 mit 53	130
2. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren von $K_x(H_2O)_yTaS_2$ und $K_x(H_2O)_yNbS_2$ Tab. 54 und 55	146
3. Kurze Beschreibung des Warburg Manometers und des Meßprinzips	155
4. Zusammenstellung der Meßdaten der T_c -Messungen, Tab. 56	158
H. Literaturverzeichnis	160

A. Einleitung und Problemstellung

Die optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften sind ebenso wie das chemische Verhalten der in typischen Schichtengittern (Strukturtypen: CdJ_2 und MoS_2) kristallisierenden binären Dichalkogenide MX_2 der Metalle der IV. - VI. Nebengruppe gekennzeichnet durch ausgeprägte Anisotropieeffekte ^{1, 2)}. Im Mittelpunkt des aktuellen Interesses stehen hierbei die Supraleitungseigenschaften dieser Verbindungen ³⁾. In diesem Zusammenhang sind auch Untersuchungen zweier strukturell nahe verwandter Phasen von Bedeutung:

Einlagerungsverbindungen $\text{MX}_2 \cdot \text{B}_y$ der Dichalkogenide mit neutralen Lewis-Basen B ^{4 - 10)} und ternäre Verbindungen A_xMS_2 ^{11 - 17)}, die Alkalimetalle A zwischen den Dichalkogenidschichten enthalten.

Ein eingehendes Studium der strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der genannten Phasen setzt das Vorliegen von Einkristallen ausreichender Größe und Qualität voraus. Während diese im Falle der Dichalkogenide ¹⁸⁾ und der Einlagerungsverbindungen mit Lewisbasen verhältnismäßig leicht zugänglich sind, liefern die bisher bekannten Darstellungsverfahren für ternäre Chalkogenide A_xMS_2 nur polykristalline Präparate, eine Tatsache, die gerade die Untersuchung richtungsabhängiger Eigenschaften des Kristallgitters verhindert oder stark erschwert. Die Phasenbreite dieser nichtstöchiometrischen Verbindungen beeinträchtigt naturgemäß auch die Zuverlässigkeit struktureller und analytischer Untersuchungen, solange nur Werte von Pulverproben erhältlich sind.

Vor kurzem konnte nun nachgewiesen werden, daß ternäre Sulfide A_xMS_2 , ausgehend von den korrespondierenden binären Phasen MS_2 , bei Temperaturen von 800 - 1000° C aus ionischen Schmelzen in Form von Einkristallen erhalten werden können ¹⁹⁾. Der erste Teil der vorliegenden Arbeit hatte die eingehende Untersuchung der Reaktionen des TiS_2 , NbS_2 und TaS_2 in Alkalihalogenidschmelzen zum Ziel. Dabei standen die Bildungs- und Kristallwachstumsbedingungen der ternären Phasen A_xTiS_2 , A_xNbS_2 und A_xTaS_2 im Vordergrund. Die

Reaktionsprodukte sollten strukturell charakterisiert und Modellvorstellungen zum Mechanismus der Vorgänge in der Schmelze entwickelt werden.

Die Untersuchungen der chemischen Eigenschaften der aus Alkalihalogenidschmelzen dargestellten ternären Phasen zeigte, daß sie ähnlich wie die nach Rüdorff gewonnenen Alkalimetalleinlagerungsverbindungen $MX_2 \cdot A_y$ der binären Chalkogenide mit polaren Lösungsmitteln zu solvatisierten Verbindungen $A_x(\text{Solv})_yMX_2$ reagieren. Aufgrund ihres Verhaltens gegenüber Elektrolytlösungen müssen diese solvatisierten Schichtchalkogenide zu einer neuartigen Klasse kristalliner anorganischer Ionenaustauscher gerechnet werden. Im dritten Teil dieser Arbeit sollten die topotaktischen Austauschreaktionen, die aus dem Polyelektrolytcharakter dieser Phasen resultieren, in wässrigem Milieu sowie in organischen Solventien systematisch untersucht werden; dabei ergab sich auch die Notwendigkeit, Redoxreaktionen dieser Verbindungen eingehend zu verfolgen.

Da sich die solvatisierten ternären Phasen als außerordentlich reaktionsfreudige Verbindungen erwiesen, die sich - unter Erhalt der zweidimensionalen Metallchalkogenidschichten als topotaktische Gittereinheiten - in eine Vielzahl strukturell grundlegend verwandter Verbindungen überführen lassen, erschien es sinnvoll, auch die Supraleitungseigenschaften zu untersuchen, nachdem vorläufige Messungen ergeben hatten, daß die Nb- und Ta-Derivate Sprungtemperaturen oberhalb von 1.5 K aufweisen²⁰⁾. Der zentrale Gesichtspunkt war hier der Versuch, eine Korrelation zwischen Sprungtemperatur und strukturellen Aspekten zu finden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im vierten Teil der Arbeit niedergelegt.

B. Darstellung der ternären Sulfide aus Alkalihalogenidschmelzen

1. Literaturübersicht

1.1 Verfahren zur Synthese und Kristallzüchtung in Salzschnelzen

Es ist bekannt, daß eine große Anzahl von binären und ternären Sulfiden aus Salzschnelzen in Form gut ausgebildeter Einkristalle gewonnen werden kann ²¹⁾. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich in der Wahl der Schnelze, die als Lösungsmittel dient, und der Art der Erzeugung des Sulfids.

Am häufigsten wurden PbCl_2 oder CdCl_2 als Lösungsmittel verwendet, z. B. zur Gewinnung von CdS -Kristallen oder zur Darstellung und Züchtung von Disulfiden mit Pyritstruktur ²²⁾.

H. J. SCHEEL berichtete vor kurzem über die Anwendung von reinen Alkalipolysulfidschnelzen als Lösungsmittel für die Bildung verschiedener Sulfide ²³⁾.

Über die Darstellung von binären Sulfiden der Metalle der IV. mit VI. Nebengruppe mit Schichtengitterstrukturen wird bisher nur in zwei Arbeiten berichtet. G. WEISS beschreibt 1946 ²⁴⁾ die elektrolytische Reduktion von MoO_3 bzw. WO_3 in einer Borax/ NaF / Na_2SO_4 -Schnelze zu MoS_2 bzw. WS_2 , und SCHEEL ²³⁾ erwähnt die Darstellung von NbS_2 in einer Alkalipolysulfidschnelze.

Bei den ternären Übergangsmetallchalkogeniden mit Schichtengitterstrukturen vom Typ $\text{A}_x\text{M}_y\text{X}_z$ sind zwei Reihen zu unterscheiden. Verbindungen mit streng stöchiometrischer Zusammensetzung sind bekannt von den Chalkogeniden der Metalle V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd und Pt. Diese Verbindungen lassen sich durch die Umsetzung des Übergangsmetalls oder einfacher Verbindungen desselben mit überschüssigem Schwefel in einer Alkalicarbonat-

schmelze als Einkristalle erhalten:

NaCrS_2	SCHNEIDER 1873 ²⁵⁾ , RÜDORFF, STEGEMANN 1943 ²⁶⁾
LiCrS_2 , LiVS_2	v. LAAR, IJDO 1971 ²⁷⁾
$\text{K}_2\text{Pt}_4\text{S}_6$ u. Der.	RÜDORFF, STÖSSEL 1968 ²⁸⁾
$\text{A}_2\text{M}_3\text{S}_4$ mit A = K, Rb, Cs und M = Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt	BRONGER et al. 1970 - 74 ²⁹⁾

Daneben sind ternäre Chalkogenide A_xMS_2 von Metallen der IV. mit VII. Nebengruppe beschrieben, die in ihrer Zusammensetzung nichtstöchiometrisch sind, und die gewöhnlich eine große Phasenbreite aufweisen. Für derartige Verbindungen sind keine Methoden zur Darstellung von Einkristallen beschrieben, auch wurde bisher über keine Versuche berichtet, diese Phasen aus Salzschnmelzen zu erhalten.

1.2 Bekannte Darstellungsverfahren ternärer Sulfide von Metallen der IV. bis VII. Nebengruppe

Es gibt bisher im wesentlichen zwei Darstellungsmethoden, die zur Bildung von Einlagerungsverbindungen der Form A_xMS_2 führen. Bei der ersten - von RÜDORFF ¹¹⁾ aufgefundenen Methode - läßt man das in flüssigem Ammoniak gelöste Metall auf polykristallines Disulfid einwirken. Das Verfahren ist beschränkt auf solche Alkalimetalle, die in flüssigem Ammoniak löslich sind.

Das zweite Verfahren beruht auf der Einwirkung von Alkalimetall- dampf bei 800 - 1000° C auf die Disulfide und ist zum ersten Mal von OML00 und JELLINEK ¹³⁾ zur Darstellung von A_xNbS_2 und A_xTaS_2 (A = Li, Na, K) angewandt worden.

Nach diesen beiden Methoden wurden folgende weitere Verbindungen hergestellt:

Methode I

A_xTiS_2 , A_xZrS_2 mit $A = Li, Na, K, Rb, Cs$	ROUXEL et al. ¹²⁾ 1969 - 1974
A_xMoS_2 , A_xWS_2 mit $A = Ca, Sr, Ba$	SUBBA RAO 1974 ¹⁴⁾
A_xMoS_2 mit $A = Li, Na, K, Rb, Cs$	SOMOANO 1973 ¹⁵⁾

Methode II

M_xTiS_2 mit $M = Fe, Co, Ni$	ROUXEL et al. 1974 ³⁰⁾
A_xMoS_2 mit $A = Li, Na, K, Rb, Cs$	SOMOANO 1973 ¹⁵⁾
M_xTaS_2 mit $M = Cu, Zn, Hg, Cd, Al, Ga$	DI SALVO 1973 ³¹⁾
M_xNbS_2 In, Ge, Sn, Pb, Bi	KARNEZOS 1975 ³²⁾

Neben diesen in größerem Umfang angewandten Methoden sind noch andere Wege beschritten worden, um zu ternären Phasen zu gelangen. COSSEE und v. d. BERG³³⁾ stellen Einlagerungsverbindungen der Übergangsmetalle in NbS_2 und TaS_2 her durch direkte Umsetzung der Elemente. Nach derselben Methode gewinnt WIEGERS¹⁶⁾ Na_xVS_2 , das durch Einlagerung über das binäre Sulfid nicht erhältlich ist, da nur ein nichtstöchiometrisches Sulfid VS_{2-x} bekannt ist.

DINES setzt zur Darstellung der Li-Einlagerungsverbindungen die Disulfide und die Diselenide mit n-Butyllithium in Hexan um¹⁷⁾.

2. Die Umsetzung von Schichtsulfiden der Stöchiometrie MS_2 in Alkalihalogenidschmelzen

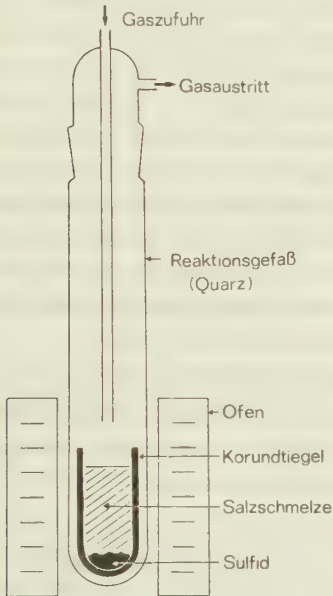
2.1 Allgemeine Gesichtspunkte, Methode, verwendete Materialien

Die Literaturübersicht zeigt, daß bereits eine große Anzahl von Phasen A_XMS_2 bekannt ist. Allerdings liefern die bisher angewandten Darstellungsmethoden oft keine einheitlichen Präparate. Meist liegen Gemische von ternären Sulfiden mit dem Ausgangssulfid oder Phasen mit unterschiedlichem Reaktionsgrad vor. Solche Gemische erschweren die röntgenographische und analytische Auswertung. Außerdem haben die bisherigen Einlagerungsverfahren den entscheidenden Nachteil, daß die Sulfide in Pulverform eingesetzt werden müssen, um eine annähernd vollständige Reaktion zu erreichen.

Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren ermöglicht es, einheitliche Phasen definierter Stöchiometrie in Form großer Einkristalle zu erhalten. Da neben der Bildungsreaktion der ternären Sulfide aus den Disulfiden ein gutes Kristallwachstum über die Salzschnmelze erfolgt, werden Gitterfehler, die bei der mit der Einlagerung einhergehenden Schichtaufweitung unvermeidlich entstehen, wieder ausgeheilt. Dies ist ein Vorteil, der bei dem Tieftemperaturverfahren von RÜDORFF nicht, bei dem Verfahren nach OMLÖÖ und JELLINEK in unbefriedigendem Maße gegeben ist. In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst durch systematische Variation der Reaktionsbedingungen das Verfahren für die Darstellung der Phasen Na_XTiS_2 , Na_XNbS_2 und Na_XTaS_2 optimiert. Dann wurde dieses Syntheseprinzip auf die Darstellung aller Alkaliverbindungen der drei Sulfide TiS_2 , NbS_2 und TaS_2 ausgedehnt. Die hier notwendigen Variationen erlauben, zusammen mit den Optimierungsbedingungen der drei erstgenannten Phasen, grundlegende Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus zu entwerfen. Weiterhin wurde die Anwendbarkeit dieses Synthesepinzips auf andere binäre Sulfide und auf die Verwendung von Erdalkali- und Übergangsmetallhalogeniden als flüssiger Phase getestet.

Die Versuche zur Darstellung der ternären Phasen wurden in Reinst-Korundtiegeln ausgeführt. Diese befanden sich in einem Quarzrohr, das nach Bedarf evakuiert oder mit verschiedenen Gasen beschickt werden konnte. Das Rohr war so bemessen, daß der obere Teil nur ca. 25°C aufwies, während der untere Teil,

in dem sich der Tiegel mit der Schmelze befand, auf Reaktionstemperaturen von ca. $800 - 900^{\circ}\text{C}$ gehalten wurde. (Abb. 1)



Nach dem Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde das Sulfid mit Wasser aus der Salzmatrix herausgelöst. Diese Aufarbeitungsmethode brachte es mit sich, daß die ternären Phasen A_xMS_2 nur im hydratisierten Zustand, der sich durch die Summenformel $A_x(H_2O)_yMS_2$ (s. Teil D) beschreiben läßt, isoliert werden konnten.

Die Alkalihalogenidsalze wurden vor dem Einsatz im Korundtiegel, der auch als Reaktionsgefäß diente, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, um alles gebundene Wasser zu ent-

Abb. 1 Reaktionsapparatur

fernen. Das verwendete Calciumchlorid mußte unter Chlorwasserstoff aufgeschmolzen werden, da es geringe Mengen Hydroxyd und Wasser enthält. Das verwendete Kupfer-(I)-chlorid mußte zuerst in reiner Form dargestellt werden ³⁴⁾.

Kontrollversuche unter isothermen Bedingungen wurden in evakuierten Quarzampullen mit höchstens 10 cm Länge bei $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ ausgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte nach demselben Verfahren wie bei der Darstellung der ternären Sulfide. Die Salze wurden

vorher nicht aufgeschmolzen, da sie ohne schützenden Korundtiegel in die Quarzbomben eingeführt waren und bereits beim ersten Erstarren Sprünge im Quarz verursacht hatten.

Alle eingesetzten Verbindungen waren p. A. Präparate der Firma Merck, Darmstadt.

Die Sulfide wurden durch Gasphasentransportreaktion ³⁵⁾ hergestellt. Dazu wurden Metall und Schwefel im Verhältnis 1 : 2.05 eingesetzt. Wählt man ein kleineres Verhältnis, erhält man meist Sulfide mit einer Stöchiometrie $M_{1+x}S_2$. Als Transportmittel wurde in allen Fällen Jod verwendet (1 mg/ml Ampullenvolumen). Die so beschickten Quarzgefäße wurden evakuiert und abgeschmolzen. Bei einer Temperatur von ca. 500 - 600° C beließ man dann die Bomben mehrere Tage, um die Reaktion quantitativ ablaufen zu lassen. Erst dann heizte man die Bomben auf ca. 900° C am heißen Ende und setzte sie einem Temperaturgradienten von ca. 100 - 150° C aus. Nach mehrtägigem Transport entnimmt man die Bomben und schreckt sie ab.

Bei TaS_2 erhielt man nach diesem Verfahren ausschließlich 1 T- TaS_2 , von NbS_2 meist Gemische der 2H- und 3R-Modifikationen. Von TiS_2 existiert nur die 1T-Form, so daß die Darstellung eines reinen Produktes unproblematisch ist.

Neben diesen Gasphasenprodukten wurde in einigen Versuchen auch ein TiS_2 der Firma Bayer sowie ein TaS_2 verwendet, das durch Umsetzung von $TaCl_5$ im Schwefelwasserstoffstrom gewonnen wurde und ein Gemisch aus mehreren Modifikationen darstellt.

Von den erhaltenen Phasen $A_x(H_2O)_yMS_2$ wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen zur Identifizierung der Reaktionsprodukte angefertigt. Eine genaue Schilderung der Aufnahmeverfahren und der Auswertung wird in dem Kapitel über Strukturuntersuchungen gegeben.

Zur quantitativen Analyse wurden die Sulfide in einem Gemisch von Königswasser und Brom aufgeschlossen. Tantal wurde gravimetrisch als Ta_2O_5 bestimmt, Schwefel als $BaSO_4$. Die Alkalimetalle wurden flammenphotometrisch nachgewiesen. Der Wassergehalt wurde an der trockenen Substanz durch Mikroanalyse be-

stimmt.

Die Dichte einiger Substanzen wurde pyknometrisch unter Wasser ermittelt.

2.2 Die Darstellung der Phasen A_xTiS_2 und A_xNbS_2

2.2.1 Die Alkaliverbindungen des TiS_2

Die Bildung der ternären Phase Na_xTiS_2 wurde zuerst bei dem Versuch beobachtet, aus einer Natriumchloridschmelze Einkristalle von nichtstöchiometrischem TiS_2 zu züchten. Daher rührt auch die anfängliche Verwendung von H_2S/CS_2 -Gemischen als reaktive Gasphase. Bei Einwirkung von zuwenig H_2S/CS_2 ergibt sich eine unvollständige Umsetzung des Titandisulfids, während bei Überschuß dieses Gasgemisches schwefelreichere Titansulfidphasen entstehen, die zu schneller Hydrolyse neigen.

Um die Bedeutung der Gasphase klarer erfassen zu können, wurden weitere Umsetzungen unter Stickstoff und N_2/CS_2 -Gemischen ausgeführt (s. S. 10, Tab. 1). Unter diesen Bedingungen wurde ohne Unterschied dasselbe Ergebnis gefunden. Man erhält ein Gemisch aus mindestens zwei, gelegentlich sogar drei Substanzen. Eine davon ist immer unverändertes TiS_2 . Daneben bildet sich in unterschiedlichen Mengen die gewünschte ternäre Phase. Die dritte Phase ist immer zugegen, wenn noch binäres Sulfid im Reaktionsprodukt zu finden ist. Diese Phase ist durch einen Schichtabstand von $18 \text{ \AA}$ charakterisiert. Wie in Teil D noch näher auszuführen sein wird, liegt hier eine Einlagerungsverbindung vor, bei der nur in jedem zweiten Schichtzwischenraum Alkalimetalle eingebaut sind.

Aus der Tatsache, daß die Ergebnisse unter N_2 und N_2/CS_2 sich nicht unterscheiden, kann man schließen, daß Schwefelkohlenstoff auf das Reaktionsgeschehen keinen wesentlichen Einfluß ausübt. Bei allen weiteren Versuchen wurde deshalb ausschließ-

Tab. 1 $\text{Na}_{11}\text{TiS}_{27}$: Darstellungsbedingungen in Salzschnmelzen

t_1 = Dauer des Gasdurchflusses bei der Reaktionstemperatur

t_2 = Gesamtreaktionszeit bei Reaktionstemperatur

Ausgangs- phasen	Molver- hältnis	Gas- phase 1 at	Reaktionsbedingg. T_{O}	t_1 h	t_2 h	Schicht- abstand d(Å)	Kristall- größe mm
TiS_2/NaCl	1 : 10	$\text{H}_2\text{S}/\text{CS}_2$	920	5	11.5	11.5 ₁ 8.9 ₃ 6.5 ₆	-
TiS_2/NaCl	1 : 26	H_2S	900	1.2	18	11.7	0.5-2
TiS_2/NaBr	1 : 10	$\text{H}_2\text{S}/\text{CS}_2$	900	5	16.5	11.5 ₉	-
TiS_2/NaBr	1 : 29	H_2S	850	0.3	20	11.6 ₅	0.5-2
TiS_2/NaJ	1 : 20	H_2S	750	0.5	17	11.5 ₆	0.5-2
TiS_2/NaCl	1 : 13	N_2	900	-	17.5	11.5 ₅ 16.5	-
TiS_2/NaCl	1 : 27	N_2/CS_2	900	6.5	18	5.7 ₅ 17.6	-
Ti/S/NaCl	1:2:30	$\text{H}_2\text{S}/\text{CS}_2$	900	15.5	15.5	11.4 ₆ 5.7 ₅ 17.6 ₅	-
TiO_2/NaCl	1 : 20	H_2S	950	4	18	11.6 5.7 ₅ 17.6 ₅	-
$\text{Ti}_{1.1}\text{S}_2/\text{NaCl}$	1 : 40	H_2S	900	1	17	11.5 ₅	-

lich mit H_2S als Gasphase gearbeitet. Für die Bildung einer sauberen Natriumphase gelten folgende Reaktionsbedingungen:
(s. auch Tab. 1)

- Das Molverhältnis TiS_2/NaCl wirkt sich innerhalb der untersuchten Grenzen 1 : 10 bis 1 : 27 nicht auf die Güte des erhaltenen Präparates aus.
- Es reicht zur Bildung der ternären Phasen aus, wenn das Reaktionsgefäß mit H_2S (Atmosphärendruck) gefüllt wird; allerdings wird die Reaktion auch nicht beeinflusst, wenn das Gas

für eine begrenzte Zeit durch den Reaktionsraum geleitet wird; erst oberhalb von 15 h Durchströmungszeit entsteht ein hydrolyseempfindliches Produkt, das bisher nicht näher charakterisiert wurde.

- c) Die optimale Gesamtreaktionszeit beträgt bei den meisten ausgeführten Versuchen zwischen 11 und 18 h; innerhalb dieser Grenzen ist keine Veränderung des Reaktionsproduktes festzustellen.

Die erhaltene Phase ist frei von Verunreinigungen. Das Präparat ist goldfarben und zeigt Metallglanz. Für ein gutes Kristallwachstum ist die Abkühlgeschwindigkeit bis zum Erreichen des Schmelzpunktes des Salzes von entscheidender Bedeutung. Von der Na-Phase des TiS_2 bekommt man auch bei optimalen Bedingungen keine Kristalle mit einem Durchmesser größer als 1 mm. Die Dicke solcher Kristalle beträgt aber meist nicht mehr als 0.01 mm. Gut ausgebildete Kristalle lassen die hexagonale Symmetrie in der Blättchenebene erkennen.

Verwendet man statt des Natriumchlorids die Salze NaBr und NaJ, so erhält man ebenso ternäre Phasen. Die Präparate fallen hier aber als polykristallines Pulver an. Die Molverhältnisse von Salz zu Sulfid waren so gewählt, daß sie innerhalb der bei NaCl erprobten Grenzen lagen. Für NaBr wurde außerdem die Reaktionstemperatur ebenso hoch wie bei NaCl gewählt, so daß hier die Veränderung der Präparatequalität eindeutig auf das Salz, d. h. auf das Anion zurückzuführen ist. Beim Jodid ist der Einfluß nicht so eindeutig erkennbar, da hier die Reaktionstemperatur tiefer lag (s. Tab. 1).

Bei Verwendung der anderen Alkalichloride lagen die eingesetzten Molverhältnisse Salz zu Sulfid mit Ausnahme des LiCl innerhalb der beim NaCl festgelegten Grenzen (s. Tab. 2). Auch die Reaktionstemperatur wurde möglichst konstant gehalten. Dies war bis auf CsCl möglich: die Temperaturdifferenz zwischen Schmelzpunkt und Reaktionstemperatur wäre dabei so groß, daß ein Teil des Chlorids während der Reaktion verdampfen würde. Man erhält bei allen beschriebenen Umsetzungen die ternären Sulfide A_xTiS_2 , wobei A jeweils dem Kation des eingesetzten Salzes entspricht.

Tab. 2 A_xTiS_2 : Darstellungsbedingungen in Salzschmelzen

A = Li, K, Rb, Cs

t_1 = Zeitdauer des Gasdurchflusses bei Reaktionstemperatur

t_2 = Gesamtreaktionszeit bei Reaktionstemperatur

Ausgangs- phasen	Molver- hältnis	Gas- phase 1 at	Reaktionsbedinggg.			Schicht- abstand d(Å)	Kristall- größe mm
			T °C	t_1 h	t_2 h		
$TiS_2/LiCl$	1 : 25	H_2S	900	0.75	18	11.4 17.5	0.1 - 0.5
TiS_2/KCl	1 : 7	H_2S/CS_2	900	7	13.5	8.8 ₄	-
TiS_2/KCl	1 : 20	H_2S	870	0.5	16	8.8	1 - 3
$TiS_2/RbCl$	1 : 14	H_2S	850	0.5	17	8.9	1 - 4
$TiS_2/CsCl$	1 : 12	H_2S	800	0.3	16	9.0	1 - 5

Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die erhaltenen Präparate weisen kaum Verunreinigungen auf. Sie sind wie Natriumthiotitanat ebenfalls goldfarben und besitzen Metallglanz, der allerdings rasch verschwindet, da die Präparate sich innerhalb kurzer Zeit an der Oberfläche verändern.

Das Kristallwachstum ist bei jeder Phase verschieden. Während bei LiCl nur pulverförmiges Produkt anfällt, nimmt vom KCl zum CsCl die Kristallgröße, d. h. der Kristalldurchmesser in der Blättchenebene, merklich zu.

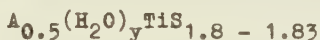
Das Li-Präparat fällt auch insofern aus dem Rahmen, da es als einzige ternäre Phase in Wasser instabil ist und sich langsam unter Bildung von TiS_2 zersetzt. Dabei wird eine Zwischenstufe durchlaufen, die der schon besprochenen 18-Å-Phase entspricht (s. D 4).

Die Analysedaten der Na- und K-Phasen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3 A_xTiS_2 : Analyseergebnisse
A = Na, K

	Natrium	Kalium	Titan	Schwefel
gefunden (Gew. %)	9.5		39.7	-
		16.5	36.9	-
berechnet (Gew. %)	9.3	-	38.8	-
	-	16.1	39.0	-

Aus ihnen errechnet sich eine Stöchiometrie der Phasen zu



Der Wassergehalt ist abhängig vom Wasserdampfpartialdruck in der Umgebung. Ob der Unterschuß an Schwefel auf Anionenlücken oder auf den Überschuß von Titankationen zurückzuführen ist, kann nur durch eingehende strukturelle Untersuchungen an Einkristallen geklärt werden.

Die Darstellung der ternären Phase ist in gewissen Grenzen auch bei Verwendung von nichtstöchiometrischer binärer Phase möglich. Ein Sulfid der Zusammensetzung $Ti_{1.1}S_2$ bildet eine Na-Verbindung, die sich von dem über TiS_2 dargestellten Präparat röntgenographisch nicht unterscheidet (s. Tab. 1).

Außerdem muß zur Bildung der ternären Phasen nicht unbedingt vom binären Sulfid ausgegangen werden. Man kann ebenso Schwefel und Titan als Elemente einsetzen. Dabei bildet sich wahrscheinlich zuerst TiS_2 , das erst dann zu der ternären Phase Na_xTiS_2 weiterreagiert. Die übliche Reaktionszeit und Einwirkungsdauer des H_2S reichen hier jedoch für eine vollständige Umsetzung nicht aus (s. Tab. 1).

Ebenso können Titanverbindungen wie TiO_2 als Ausgangssubstanz eingesetzt werden. Man erhält dann unter H_2S -Atmosphäre ein Gemisch aus mehreren Produkten. Darunter sind TiS_2 , die schon erwähnte 18-Å-Phase und die ternäre Phase A_xTiS_2 . Dies bedeutet, daß auch hier die ternäre Phase nicht direkt entsteht,

sondern daß zuerst das binäre Sulfid gebildet werden muß, bevor eine Weiterreaktion stattfindet. Die H_2S -Zufuhr wurde während der ganzen Reaktionszeit von 18 h aufrechterhalten, wobei immer noch keine vollständige Umsetzung erzielt wurde. Eine besondere Schwierigkeit lag darin, das bei der Umsetzung des TiO_2 nach Gleichung



gebildete Wasser quantitativ aus dem Reaktionsgefäß zu entfernen.

2.2.2 Die Alkaliverbindungen des NbS_2

Niob und Tantal sind homologe Elemente, die in ihren chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit aufweisen. Unter diesem Aspekt wurde die Darstellung von Na_xNbS_2 in Anlehnung an die Bedingungen bei der Herstellung der entsprechenden Tantalphasen versucht (s. B 2.3).

Bei Umsetzung von Niobdisulfid in einer N_2 oder N_2/CS_2 -Atmosphäre (s. Tab. 4) bekommt man jedoch nur ein Gemisch aus Ausgangsprodukt und einer 18- $\text{\AA}$ -Phase; nur in ganz seltenen Fällen sind auch geringe Mengen der ternären Phase Na_xNbS_2 zu beobachten. Es ergab sich, daß die letztere wie beim TiS_2 nur unter einer H_2S -Atmosphäre gebildet wird (Tab. 4). Diese unerwartete Gemeinsamkeit von Titan- und Niobdisulfid wird erst bei einer genauen Betrachtung des chemischen und elektrochemischen Verhaltens der beiden Elemente in Salzschmelzen verständlich, worauf später (s. Teil B 3.) eingegangen wird.

Die Reaktionsbedingungen für die Darstellung der Phasen A_xNbS_2 gehen aus Tab. 5 hervor. Schon bei den ersten Versuchen wurden gute Präparate erhalten, so daß auch hier die Molverhältnisse und die Reaktionstemperatur einen geringen Einfluß auszuüben scheinen.

Die erhaltenen Substanzen sind stahlblau und metallisch glänzend. Die Kristalle sind wie bei den Ti-Phasen hexagonale Blättchen. Ihre Größe übertrifft die der analogen Ti- und Ta-Verbin-

Tab. 4 Na_xNbS_2 : Darstellungsbedingungen in Salzschnmelzen

t_1 = Zeitdauer des Gasdurchflusses bei Reaktionstemperatur

t_2 = Gesamtreaktionszeit bei Reaktionstemperatur

Ausgangs- phasen	Molver- hältnis	Gas- phase 1 at	Reaktionsbedingg.			Schicht- abstand $d(\text{\AA})$	Kristall- größe mm
			T °C	t_1 h	t_2 h		
NbS_2/NaCl	1 : 25	N_2/CS_2	900	21	21	11.6 ₂ 17.8 ₂	-
NbS_2/NaCl	1 : 25	N_2/CS_2	950	15.5	15.5	9.0 ₅ 11.9 ₈ 15.4 ₆ 18.1 ₆	-
NbS_2/NaCl	1 : 20	N_2	940	1.5	23.75	5.9 ₇ 11.9 ₃ 17.7 ₃	-
NbS_2/NaCl	1 : 62	H_2S	950	-	15.75	11.6 ₉	2 - 4
NbS_2/NaCl	1 : 41	H_2S	950	-	17.25	11.6 ₃	1 - 3
NbS_2/NaCl	1 : 32	H_2S	920	0.7	16	11.7 ₀	1 - 3

Tab. 5 A_xNbS_2 : Darstellungsbedingungen in Salzschnmelzen

A = Li, K, Rb, Cs

t_1 = Zeitdauer des Gasdurchflusses bei Reaktionstemperatur

t_2 = Gesamtreaktionszeit bei Reaktionstemperatur

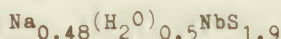
Ausgangs- phasen	Molver- hältnis	Gas- phase 1 at	Reaktionsbedingg.			Schicht- abstand $d(\text{\AA})$	Kristall- größe mm
			T °C	t_1 h	t_2 h		
NbS_2/LiCl	1 : 31	H_2S	900	1	18	11.4 ₁	0.5 - 1
NbS_2/KCl	1 : 25	H_2S	900	0.7	17	9.2	2 - 6
	1 : 20	H_2S	920	-	17.5	9.2	2 - 6
NbS_2/RbCl	1 : 10	H_2S	900	-	17	9.2	3 - 5
NbS_2/CsCl	1 : 10	H_2S	850	0.7	17	9.2 ₅	4 - 6

dungen bei weitem. Außerdem werden die Kristalle bei den Nb-Phasen wesentlich dicker, d. h. die Anisotropie ist nicht so extrem ausgeprägt. Damit sind diese Substanzen beim Erstarren des Salzes auch mechanisch nicht so störanfällig wie die anderen Phasen.

Die Abhängigkeit des Kristallwachstums vom eingesetzten Kation befolgt denselben Gang wie bei den Ti-Phasen. Bei der Li-Einlagerungsverbindung tritt kein Kristallwachstum ein, während vom Na zum Cs die Größe der erhaltenen Kristalle stetig zunimmt (s. Tab. 5).

Auch hier zersetzt sich die Li-Phase in Wasser schnell unter Rückbildung der Ausgangsverbindung. Durch geringe Mengen von LiOH im Waschwasser, das man zum Weglösen des überschüssigen Salzes nach der Reaktion verwendet, kann diese Zersetzungsreaktion unterdrückt werden.

Aus den Analyseergebnissen (s. Tab. 6) errechnet sich für Na_xNbS_2 die Zusammensetzung entsprechend der Summenformel



Tab. 6 Na_xNbS_2 :		Analyseergebnisse			
		Natrium	Niob	Schwefel	Wasser
gefunden	(Gew. %)	6.05	53.4	34.0	5.6
berechnet	(Gew. %)	6.6	53.3	34.9	5.2

2.3 Die Darstellung der Phasen A_xTaS_2

Die Darstellung der Phase Na_xTaS_2 unter H_2S war nicht möglich (s. Tab. 7); dieses Gas führt zu einer hydrolyseempfindlichen Verbindung. Je länger die Einwirkungsdauer des H_2S war, desto empfindlicher zeigte sich das entstehende Präparat gegenüber Hydrolyse, obwohl röntgenographisch die gewünschte ternäre Phase zu identifizieren war. Linien der hydrolysierbaren Spezies,

die die Eigenfarbe der Verbindung Na_xTaS_2 verdeckten, waren auf Debye-Scherrer-Aufnahmen nicht zu finden. Vermutlich entsteht auch unter diesen Bedingungen die ternäre Phase, nur konkurriert damit eine weitere Reaktion mit H_2S , die zur Bildung schwefelreicher Verbindungen führt. Es kann sich dabei um Substanzen wie Na_2TaS_3 oder Na_3TaS_4 handeln, die in Gegenwart von Wasser zersetzt werden zu röntgenamorphen Tantaloxhydraten.

Tab. 7 Na_xTaS_2 : Darstellungsbedingungen in Salzschnmelzen

t_1 = Zeitdauer des Gasdurchflusses bei Reaktionstemperatur
 t_2 = Gesamtreaktionszeit bei der Reaktionstemperatur

Ausgangs- phasen	Molver- hältnis	Gas- phase 1 at	Reaktionsbedingg.			Schicht- abstand $d(\text{\AA})$	Kristall- größe mm
			T °C	t_1 h	t_2 h		
TaS_2/NaCl	1 : 60	$\text{H}_2\text{S}/\text{CS}_2$	900	3.25	23.25	-	-
TaS_2/NaCl	1 : 30	$\text{H}_2\text{S}/\text{CS}_2$	920	1.5	15.25	-	-
TaS_2/NaCl	1 : 60	$\text{H}_2\text{S}/\text{CS}_2$	900	0.5	16.25	11.8 ₈ 9.1 ₈	0.5 - 1
TaS_2/NaCl	1 : 60	N_2/CS_2	900 850	2.75	3 13.75	11.8 ₀	0.5 - 1
TaS_2/NaCl	1 : 60	N_2	900 840	1.75	0.5 16.5	11.8 ₀	1 - 3
TaS_2/NaCl	1 : 43	N_2	900	2.25	17	11.8 ₂	0.5 - 5
TaS_2/NaBr	1 : 50	N_2	850	1.25	17	11.8 ₂	0.5 - 1
TaS_2/NaJ	1 : 50	N_2	800	0.5	17	11.8 ₂	0.1 - 0.5

Reine ternäre Phase erhält man nur unter einer Inertgasatmosphäre (s. Tab. 7). Das Reaktionssystem reagiert dabei aber sehr empfindlich auf den Temperaturgradienten zwischen heißer Reaktionszone und kaltem Teil des Reaktionsgefäßes. Ist dieser nicht genügend groß, d. h. befindet sich der kalte Teil nicht unterhalb 100°C , dann ist die Bildung der ternären Phase nicht vollständig; man erhält ein Gemisch aus Na_xTaS_2 , einer 18- $\text{\AA}$ -Phase und unumgesetztem TaS_2 . In Extremfällen erhält man neben TaS_2 nur geringe Men-

gen der 18- $\bar{A}$ -Phase. Ähnlich wie im Falle des Titansystems ist es bislang nicht gelungen, diese Zwischenstufe rein zu isolieren.

Das Molverhältnis kann bei der Darstellung der Phase Na_xTaS_2 variieren zwischen $\text{NaCl}/\text{TaS}_2 = 28 : 1$ und $60 : 1$. Innerhalb dieses Bereiches resultieren vergleichbar gute Präparate. Ein Optimum stellt offenbar das Verhältnis $43 : 1$ dar, da hier die weitaus besten Präparate gewonnen wurden. Für Großansätze (5 g TaS_2) muß dieses Verhältnis verkleinert werden, um in der Qualität entsprechende Präparate erhalten zu können (s. Tab. 7).

Die Reaktionszeiten lagen bei den gewöhnlich gewählten Ansätzen von 1 g Sulfid auf 10 g NaCl bei etwa 15 - 20 h (s. Tab. 7). Dies reicht aus, um die Umsetzung vollständig ablaufen zu lassen. Bei größeren Sulfidmengen genügen 20 h nicht, um dem System Zeit zu geben, die Reaktion quantitativ ablaufen zu lassen. Die Reaktionszeiten müssen hier etwa doppelt so lang gewählt werden.

Als Ausgangsprodukt wurden verschiedene TaS_2 -Präparate eingesetzt. Unabhängig von der Stapelvariante und der Darstellungsweise des TaS_2 erhält man immer dieselbe Modifikation des Na_xTaS_2 .

Wie beim TiS_2 wirkt sich jedoch die Variation des Anions deutlich aus (s. Tab. 7). Man bekommt in Analogie zum TiS_2 in beiden Fällen die ternären Phasen, jedoch ist das Kristallwachstum gegenüber NaCl verringert. Bei Verwendung von Fluorid muß die Reaktionstemperatur so hoch gewählt werden, daß sie an die Grenze der Belastbarkeit des Quarzglases geht. Außerdem wird in der Fluoridschmelze das Sulfid offensichtlich weitgehend zerstört. Dies beruht sicher auf der Bildung der sehr stabilen Fluorokomplexe des Tantal.

Wenn man von NaCl zu den anderen Alkalichloriden übergeht, kommt man wie erwartet zu Phasen A_xTaS_2 , in denen A dem Kation des jeweils eingesetzten Salzes entspricht (s. Tab. 8). Bei den ersten Versuchen zur Darstellung dieser Verbindungen wurden

Tab. 8 A_xTaS_2 : Darstellungsbedingungen in Salzschnmelzen

A = Li, K, Rb, Cs

t_1 = Zeitdauer des Gasdurchflusses bei Reaktionstemperatur

t_2 = Gesamtreaktionszeit bei Reaktionstemperatur

Ausgangs- phasen	Molver- hältnis	Gas- phase 1 at	Reaktionsbedingg.			Schicht- abstand d(Å)	Kristall- größe mm
			T °C	t_1 h	t_2 h		
$TaS_2/LiCl$	1 : 47	N_2	800	-	17.5	11.0 ₅	0.1 - 0.5
TaS_2/KCl	1 : 60	N_2	850	0.5	15	9.0 ₉	0.1 - 1
	1 : 32		900	-	18	9.1	1 - 2
	1 : 25		900	-	18	9.1	2 - 5
$TaS_2/RbCl$	1 : 40	N_2	800	0.8	24	9.0 ₉	0.1 - 0.5
	1 : 10		850	-	16	9.0 ₇	2 - 5
$TaS_2/CsCl$	1 : 30	N_2	750	1	18	9.2	0.5 - 1
	1 : 8		920	-	14.75	9.3	2 - 7

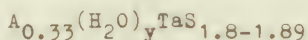
die angewandten Molverhältnisse $ACl/Sulfid$ am Beispiel des $NaCl$ orientiert. Man erhielt auf diese Weise Produkte, die von KCl zum $CsCl$ hin zunehmend von grauen Verunreinigungen begleitet waren. Die anschließende Optimierung der Reaktionsbedingungen führte von K zum Cs hin zu immer kleineren Molverhältnissen $ACl/Sulfid$, wenn verunreinigungsfreie Präparate erhalten werden sollten. So ergab sich bei K_xTaS_2 eine Verringerung des Verhältnisses von zunächst 60 : 1 auf 25 : 1 (s. Tab. 8). Die Verkleinerung des Molverhältnisses stößt auf eine untere Grenze, da mit zunehmendem Molekulargewicht der Salze zu $CsCl$ hin eine starke Verringerung des Schmelzvolumens verbunden ist. Zur Kontrolle wurde bei Na_xTaS_2 das Molverhältnis stark erhöht; man erhielt dann ebenso ein stark verunreinigtes Präparat. Dies bedeutet, daß es für jedes Salz ein optimales Molverhältnis Alkalihalogenid/ TaS_2 gibt.

Die erhaltenen Präparate sind stahlblau wie die entsprechenden Niobphasen. Kleine Kristalle lassen wie bei den anderen Phasen die hexagonale Symmetrie erkennen. Die Kristalle sind besser und größer als die der Ti -Phasen, aber senkrecht zur Basisfläche ex-

trem dünn. Ein Teil der Kristallblättchen ist so dünn, daß sie transparent werden; sie erscheinen dann rot. Für die Abstufung des Kristallwachstums gelten wieder dieselben Beobachtungen wie für die Ti- und Nb-Phasen. Die Li-Verbindung fällt nur als Pulver an, bei den anderen nimmt zum Cs hin die Kristallgröße zu (s. Tab. 8).

Auch im Falle des Tantal-systems ist die Li-Form instabil und zersetzt sich schnell unter Wasser. Das Kristallwachstum kann verbessert werden, wenn die Abkühlung bis zum Schmelzpunkt des Salzes möglichst langsam vorgenommen wird.

Aus der analytischen Zusammensetzung (s. Tab. 9) errechnet sich die Stöchiometrie der Ta-Phasen zu



Wie bei der Niobphase stimmen die experimentell ermittelten Dichtewerte mit denjenigen überein, die aus röntgenographischen Daten errechnet sind, wenn man der Berechnung die angegebene Stöchiometrie und nicht die berechneten idealen Verhältnisse (ideal: $A_{1/3}TaS_2$) zugrundelegt.

Tab. 9 A_xTaS_2 : Analyseergebnisse
A = Na, Rb

	Natrium	Tantal	Schwefel	Wasser
gefunden (Gew. %)	2.82	70.0	22.9	5.58
berechnet (Gew. %)	2.93	69.5	22.2	5.50
	Rubidium	Tantal	Schwefel	Wasser
gefunden (Gew. %)	8.6	64.2	21.2	6.0
berechnet (Gew. %)	10.1	64.2	20.5	5.2

Bei der Entstehung der ternären Sulfide scheidet sich in der kalten Zone ein Belag ab, dessen Farbe von weiß bis dunkelbraun wechselt. Worauf diese Farben zurückzuführen sind, ist noch unklar. Man kann jedoch bei NaCl eine eindeutige Beziehung auf-

stellen zwischen Reaktionszeit und Vertiefung der Farbe. Kommt dieser Belag in Berührung mit feuchter Luft, so läßt sich HCl nachweisen und ein darüber gehaltenes feuchtes pH-Papier zeigt eine saure Reaktion an. Versetzt man den Belag direkt mit Wasser, so verbleibt ein weißer Niederschlag, der nur in Flußsäure gelöst werden kann. Vermutlich rührt dieser vom Entweichen flüchtiger Tantalverbindungen her, wie TaCl_4 , TaCl_5 oder TaSCl_3 , die bei der Reaktionstemperatur einen genügend hohen Dampfdruck besitzen. Ein großer Teil des Belages ist in Äther löslich; es ist somit wahrscheinlich, daß in dem Sublimat im wesentlichen TaCl_5 vorliegt.

2.4 Ausdehnung des Synthesprinzips

Neben dem Einsatz der Alkalihalogenide sollte auch die Verwendbarkeit anderer Salze für diese Reaktion überprüft werden. Als Beispiel für Erdalkalihalogenide wurde CaCl_2 , als Vertreter der Übergangsmetallhalogenide CuCl gewählt. Beide Verbindungen wurden wie unter B. 2.1 beschrieben, gereinigt.

In CaCl_2 gelingt die Bildung der ternären Phase ebenso wie bei den Alkalihalogeniden (s. Tab. 10). Röntgenaufnahmen lassen ~~aber~~ neben dem Endprodukt eine 18- $\text{\AA}$ -Zwischenstufe erkennen. Es war nicht zu entscheiden, ob diese von einer unvollständigen Umsetzung des TaS_2 herrührt oder auf eine partielle Zersetzung beim Auswaschen des überschüssigen Halogenids - die auch bei den Li-Phasen auftritt - zurückzuführen ist.

In der CuCl -Schmelze erfolgte eine vollständige Zersetzung des Sulfids (s. Tab. 10). Man findet lediglich einen kleinen Kupferregulus und schwarzes CuS . TaS_2 kann nicht mehr gefunden werden. Das Ta bildete offensichtlich Ta-Halogenokomplexe, die beim Auswaschen hydrolysiert werden, oder schon vorher aus dem Reaktionsgefäß abdampfen.

Tab. 10 Umsetzung von Dichalkogeniden in Salzschnmelzen

t_1 = Zeitdauer des Gasdurchflusses bei Reaktionstemperatur

t_2 = Gesamtreaktionszeit bei Reaktionstemperatur

Ausgangs- phasen	Molver- hältnis	Gas- phase 1 at	Reaktionsbedingg.			Schicht- abstand d(Å)
			T °C	t_1 h	t_2 h	
TaS ₂ /CaCl ₂	1 : 13	N ₂	800	2.5	19	11.6 ₃
						18.6 ₃
	1 : 10		900	2.5	19	11.7 ₉
						18.0 ₃
TaS ₂ /CuCl	1 : 17	N ₂	600	-	19	-
MoS ₂ /NaCl	1 : 83	N ₂	900	0.5	17.5	6.1 ₃
	1 : 83	H ₂ S	900	0.7	16.7	6.1 ₃
VS _{2-x} /NaCl	1 : 43	H ₂ S	900	1	16.7	8.5 ₁
ZrS ₂ /NaCl	1 : 81	H ₂ S	900	2.5	17	11.8 ₇

Das Syntheseprinzip läßt sich auch auf die Dichalkogenide weiterer Übergangsmetalle ausdehnen (s. Tab. 10). Die Umsetzung des ZrS₂ unter H₂S-Atmosphäre läuft analog der Reaktion des TiS₂ ab unter Bildung der Phase Na_xZrS₂. Diese Verbindung hydrolysiert jedoch wesentlich rascher als die entsprechende Ti-Phase.

Auch VS_{2-x} reagiert unter Bildung von Na_xVS₂. Diese Substanz scheint aber im Gemisch mit anderen Stoffen vorzuliegen, die näher nicht charakterisiert werden konnten. Es ist nicht verständlich, warum bei dieser Phase beim Auswaschen mit Wasser nur eine Wasserschicht (vgl. D. 2.1) ausgebildet wird. Der beobachtete Schichtabstand $d = 8.51 \text{ Å}$ stimmt gut mit dem Wert $d = 8.55 \text{ Å}$ überein, den WIEGERS ¹⁶⁾ für eine Na_xVS₂-Verbindung mit 1 Wasserschicht angibt. Erwähnenswert scheint hier das gute Kristallwachstum.

Das eingesetzte MoS₂ reagiert weder unter H₂S noch unter N₂-Atmosphäre zu einer ternären Phase. Von Bedeutung dürfte dabei sein, daß das Sulfid in der Alkalihalogenidschmelze offen-

bar nicht löslich ist.

Auch der Versuch, über Cr_2S_3 unter einer H_2S -Atmosphäre zu NaCrS_2 zu gelangen, schlug fehl.

2.5 Versuche zum isothermen Transport

Die Versuchsanordnung ist unter Punkt B. 2.1 bereits beschrieben worden. Hier liegt ein geschlossenes isothermes System vor, in dem weder Massenaufnahme (z. B. H_2S) noch -abgabe aus dem Reaktionsraum erfolgen kann. Im wesentlichen wurden drei Substanzen untersucht, und zwar TaS_2 , NbS_2 und $\text{Ti}_{1.1}\text{S}_2$. In den Pulveraufnahmen der Reaktionsprodukte findet man die 001-Reflexe der binären Sulfide und in manchen Fällen eine Linie bei $d = 18 \text{ \AA}$ mit schwacher Intensität. Die übrigen Reflexe sind nur beim TiS_2 noch mit dem Ausgangsprodukt identisch, für Ta und Nb lassen sie sich meist mehreren Stapelvarianten der binären Sulfide zuordnen.

An den Ti- und Ta-Präparaten wurde nach der Umsetzung in Salzsäuremelze eine Analyse ausgeführt. Diese ergab bei dem $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ -Präparat eine Erhöhung des Metallgehaltes, die der Zusammensetzung $\text{Ti}_{1.57}\text{S}_2$ entspricht. Beim Ta-System führte die erste Analyse zu einer Summenformel $\text{TaS}_{2.66}$, die zweite zu $\text{TaS}_{3.45}$. Dies bedeutet, daß unter den genannten Reaktionsbedingungen keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Die Analysewerte deuten auf das Vorliegen von Stoffgemischen hin, die als Komponenten TaS_{2-x} und TaS_3 enthalten können.

Schichtsulfide der Hauptgruppenelemente, wie z. B. SnS_2 oder Ga_2S_3 liefern unter ähnlichen Bedingungen Kristalle der reinen stöchiometrischen Phasen mit einem Durchmesser von mehreren Millimetern.

Bei den Dichalkogeniden der Übergangsmetalle der VI. und VII. Gruppe (MoS_2 , WS_2 , ReS_2) wurde kein Kristallwachstum beobachtet.

3. Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus

Die Bildung der ternären Phasen A_xMS_2 kann formal als Reduktionsreaktion aufgefaßt werden, die mit der Gleichung



beschrieben werden kann. Eine exakte thermodynamische und elektrochemische Behandlung dieser Reaktion war im Rahmen dieser Arbeit nicht geplant, da ein kompliziertes Mehrphasensystem vorliegt. Anhand der eigenen Beobachtungen und bekannter Reaktionen in Alkalihalogenidschmelzen ist es jedoch möglich, ein plausibles Bild der Vorgänge in der Salzschnelze zu entwerfen.

Die Sulfide selbst sind in der Alkalihalogenidschnelze offensichtlich nur begrenzt löslich. Die Hauptmenge der Substanz liegt immer als Bodenkörper in der Schnelze vor.

Das in den meisten Fällen beobachtete Kristallwachstum ist aber nur dann zu erwarten, wenn ein Teil des Festkörpers in Lösung gehen kann, da Kristallwachstum nur dann eintritt, wenn entweder gasförmige oder gelöste Spezies einen Materialtransport aufrechterhalten.

Die partielle Auflösung von MS_2 erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung



Das Ausmaß der Löslichkeit hängt in Anbetracht der hohen Reaktionstemperatur sicherlich nur von der thermodynamischen Stabilität der gebildeten Spezies und ihrer Löslichkeit in der Salzschnelze ab.

Dazu kommt noch die über dem Reaktionsgemisch befindliche Gasphase, mit der sich die gelösten Komplexe ins Gleichgewicht setzen müssen. Bei TiS_2 und NbS_2 ist mit H_2S zusätzlich eine weitere reaktive Gasphase am Reaktionsgeschehen beteiligt. Von der Seite der elektrochemischen Potentiale her sind bei der Reaktion unter H_2S die Potentialunterschiede Festkörper/Sulfidionen S^{2-} , Sulfidionen S^{2-} /Halogenokomplexe und Festkörper/Halogenokomplexe, bei der Reaktion des Ta der Potentialunter-

schied Festkörper/Halogenokomplex von Bedeutung.

Bezüglich der thermodynamischen Daten der Halogenokomplexe der untersuchten Metalle in Salzschnmelzen und des elektrochemischen Verhaltens dieser Komplexe gibt es eine Fülle von Literatur. Der Diskussion in Frage kommender Reaktionsmechanismen soll eine kurze Übersicht der bekannten Aspekte vorangestellt sein.

3.1 Das thermodynamische Verhalten der Halogenokomplexe

3.1.1 Die Titankomplexe

TiCl_4 löst sich in Alkali-halogenidschnmelzen als reaktives Gas exotherm, d. h. mit zunehmender Temperatur wird die Löslichkeit geringer ³⁶⁾. Das Phasendiagramm TiCl_4/ACl zeigt die Bildung einer diskreten Phase der Zusammensetzung A_2TiCl_6 an, allerdings nur für die Alkali-halogenide mit großem Kation. Das System $\text{LiCl}/\text{TiCl}_4$ wurde bisher nicht untersucht und für $\text{NaCl}/\text{TiCl}_4$ ist die Ausbildung der Verbindung nur undeutlich ausgeprägt. Für die verbleibenden Phasen nimmt die Stabilität, der Schmelzpunkt und die Zersetzungstemperatur der reinen Phase A_2TiCl_6 mit größer werdendem Kation zu und damit auch die Löslichkeit des TiCl_4 in der entsprechenden Salzschnmelze. Die zunehmende Stabilität von LiCl zu CsCl hin erklärt FLENGAS ³⁶⁾ damit, daß für die Bildung der Verbindungen A_2TiCl_6 die Konkurrenz der A^+ -Ionen und der TiCl_4 -Moleküle um die Chloridionen maßgeblich ist, und daß vom Li zum Cs die Chloridionenakzeptorfähigkeit stetig abnimmt und damit die Komplexierung des Titans begünstigt wird. Je weiter man sich im Phasendiagramm auf ansteigenden Salzgehalt zu bewegt, desto geringer wird die Zersetzungsneigung und damit der Dampfdruck des TiCl_4 über der Schnmelze. Die eingangs gemachten Annahmen über den Lösungsvorgang des Ti^{4+} sind somit sinnvoll.

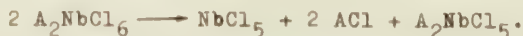
Ein Versuch zur Massenbilanz bei der Reaktion von TiS_2 mit NaCl unter N_2 -Atmosphäre ergibt, daß von den eingesetzten 1.5 g TiS_2

1.45 g zurückgehalten werden. Diese ziemlich geringe Löslichkeit zeigt, daß wir uns im Phasendiagramm TiCl_4/ACl sehr weit auf der salzreichen Seite bewegen, und daß damit der Dampfdruck des TiCl_4 über dem Reaktionsgemisch vernachlässigbar gering ist.

Im Vergleich zu den Ti-Halogenokomplexen sind die entsprechenden Zr- und Hf-Verbindungen um Größenordnungen stabiler ⁷⁶⁾, wobei eine Differenzierung zwischen Hf und Zr insofern besteht, als die Hf-Verbindungen leicht destabilisiert sind gegenüber den Zr-Verbindungen. Die größere Beständigkeit der Komplexe A_2ZrCl_6 und A_2HfCl_6 kommt schon darin zum Ausdruck, daß auch die Li-Verbindungen rein herstellbar sind.

3.1.2 Die Niob- und Tantalkomplexe

Die Ausführungen hinsichtlich der Ti-Komplexe über die wechselnde Stabilität gelten hier in analoger Weise. NbCl_4 und TaCl_4 lösen sich in Alkalihalogenidschmelzen unter Bildung der Verbindungen A_2NbCl_6 ³⁷⁾ und A_2TaCl_6 ³⁸⁾ mit Ausnahme der Li-Phasen. Gerade die Nb-Halogenokomplexe besitzen eine enorme Stabilität. Der dystektische Punkt bei Na_2NbCl_6 liegt bei 582°C und bei Cs_2NbCl_6 bei 822°C . In Analogie zu dem Paar Zr/Hf ist die Stabilität der Tantalkomplexe etwas geringer. So gibt es keine diskrete Phase Na_2TaCl_6 mehr, aber der dystektische Punkt der Cs-Verbindung liegt mit 796°C nur unwesentlich niedriger als der der Niobverbindung. Da auch bei diesen beiden Systemen die Löslichkeit des Sulfids nur gering ist, liegt das Reaktionsgeschehen weit im salzreichen Teil des Phasendiagramms, so daß auch hier der Dampfdruck der Tetrahalogenide vernachlässigt werden kann, ebenso wie die Disproportionierung der reinen Verbindungen A_2NbCl_6 ³⁹⁾ nach der Gleichung



Neben den primär interessierenden Komplexen der Halogenide MCl_4 verdienen auch diejenigen der Pentahalogenide Beachtung, die nach elektrochemischen Untersuchungen in Salzschnmelzen entstehen können. Die Komplexe der Pentahalogenide mit den Alkalisalzen sind bedeutend instabiler als die Halogenokomplexe der vierwertigen Metalle. Außerdem kehrt sich die Stabilität um, die Ta-Komplexe sind stabiler als die Niobkomplexe ⁴⁰⁾.

Einige Zahlenwerte mögen dies veranschaulichen. Die Verbindung $CsTaCl_6$ hat einen dystektischen Punkt bei $555^\circ C$ im Vergleich zu Cs_2TaCl_6 bei $796^\circ C$ und $CsNbCl_6$ bei $528^\circ C$. Die Umkehrung der Stabilitätsverhältnisse steht in Einklang mit elektrochemischen Daten, wonach die Stabilität höherer Oxydationsstufen in Salzschnmelzen vom V zum Ta hin zunimmt.

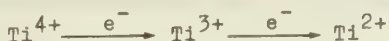
Halogenokomplexe des Nb^{3+} und Ta^{3+} sind beschrieben und liegen in der Form $NbCl_5^{2-}$ und $TaCl_5^{2-}$ vor. Mögliche Ta^{2+} -Spezies sind bisher ungenügend charakterisiert.

3.2 Das elektrochemische Verhalten der Halogenokomplexe

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen können nur als ungefähre Vergleichsbasis dienen, da die meisten Messungen in $LiCl/KCl$ -Eutektika, also bei Temperaturen von ca. $400 - 550^\circ C$, ausgeführt sind. Der Fehler, der dadurch eingeführt wird, ist allerdings gering, da INMAN ⁴¹⁾ für Niob belegt, daß Messungen bei $700 - 900^\circ C$ in $NaCl/KCl$ -Eutektika dieselben Ergebnisse liefern wie bei ca. $500^\circ C$, und daß nur kleine graduelle Unterschiede in den Potentialen auftreten.

3.2.1 Die Titankomplexe ⁴²⁾

In einem $LiCl/KCl$ -Eutektikum wird Ti^{4+} in Einelektronenschritten reduziert zu Ti^{2+} nach der Gleichung



Der letzte Schritt zum Ti^0 ist eine Zweielektronenübertragung, die kurz vor der Abscheidung des Natriums erfolgt. Das Potential Ti^{4+}/Ti^{3+} beträgt +0.4 V gegen eine Ag/Ag^+ -Elektrode, für den nächsten Schritt Ti^{3+}/Ti^{2+} bereits -0.6 V.

3.2.2 Die Niobkomplexe 43)

Niobmetall kann je nach Stromdichte in einer Alkalihalogenidschmelze als Nb^{3+} oder Nb^{4+} in Lösung gebracht werden. Laßt man Nb^{3+} sich mit Niobmetall ins Gleichgewicht setzen, bildet sich eine mittlere Oxydationsstufe von 2.67 aus, was dem Komplex Nb_3Cl_8 entspricht. Bei Reduktion mit mittlerer Stromdichte erhält man eine Mischung aus Nb^{3+} und Nb^{4+} . Verfolgt man die Reaktion, ergibt sich der Übergang Nb^{3+}/Nb^{4+} als ein reversibler Einelektronenprozeß. Die weitere Reduktion des Nb^{3+} ist irreversibel und läuft nur als kinetisch gehemmter sekundärer Prozeß bei der Freisetzung von Natrium ab nach der Gleichung



Eine Oxydation zu Nb^{5+} wird elektrochemisch nicht beobachtet. Dies deckt sich mit der Feststellung, daß hohe Oxydationsstufen von Metallen in Salzschnmelzen mit höher werdender Temperatur destabilisiert werden, und daß bei gegebener Temperatur die Stabilität höherer Oxydationsstufen vom V zum Ta hin zunimmt. Das Potential des reversiblen Schrittes beträgt in einem $LiCl/KCl$ -Eutektikum ca. -0.8 V gegen eine Standardplatin-elektrode.

3.2.3 Die Tantalkomplexe 44)

Bei der anodischen Auflösung von Tantal entsteht Ta^{4+} in der Schmelze in Form von $TaCl_6^{2-}$. Hierin bestätigt sich, was bei Niob über die Stabilität der Oxydationsstufen ausgesagt wurde.

Ta^{4+} kann in einem reversiblen Zweielektronenschritt zu Ta^{2+} reduziert werden. Die weitere Reduktion führt in einem irreversiblen Elektronenübergang zum Metall zurück. Im Gegensatz zu Niob kann Ta^{4+} in einem reversiblen Einelektronenübergang zu Ta^{5+} oxydiert werden, das dann als $TaCl_6^-$ vorliegt.

3.3 Das Verhalten des S^{2-} und des H_2S

Über das Verhalten des Schwefels in Salzschnmelzen gibt es nur wenige Literaturangaben ⁴⁵⁾. Nachdem jedoch die grundsätzliche Löslichkeit der eingesetzten Disulfide nachgewiesen wurde, muß sich ein dem in Lösung gegangenen Metall äquivalenter Anteil des Sulfids ebenfalls lösen. Das Sulfidion besitzt gegen eine Platinelektrode in einem LiCl/KCl-Eutektikum bei 450° C ein Redoxpotential von -1.008 V ⁴⁶⁾. Das bedeutet, daß es gegenüber den vorhin besprochenen Metallionen Ti^{4+} und Nb^{4+} durchaus als Reduktionsmittel wirken kann.

Für die Bildung der ternären Phasen A_xTiS_2 und A_xNbS_2 ist das Verhalten des Schwefelwasserstoffes von besonderem Interesse, da es als Reduktionsmittel fungiert. Über die Löslichkeit des H_2S in Salzschnmelzen gibt es keine genauen Angaben für den Temperaturbereich von 800 - 1.000° C; sie ist jedoch Voraussetzung für die Reaktion mit den Dichalkogeniden. Beim Vergleich mit Löslichkeitsdaten untersuchter Gase scheint es plausibel, H_2S mit HCl gleichzustellen ³⁶⁾. Dann dürfte die Löslichkeit in der Größenordnung von 5 - 10 x 10⁻⁷ mol/ml liegen und sollte wie die des HCl mit steigender Temperatur zunehmen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß sich der einfachen Lösung eine Gleichgewichtsreaktion nach der Gleichung



überlagert. Bei hohen Temperaturen würde sich das Gleichgewicht dieser endothermen Reaktion im Sinne der Alkalisulfidbildung verschieben. Damit könnte aber die Löslichkeit merklich ansteigen und mitbestimmt werden durch das Löslichkeitsprodukt des

Na_2S in NaCl . Allerdings wird H_2S bei den angewandten Reaktionsbedingungen reversibel in Wasserstoff und Schwefel gespalten⁴⁷⁾. Bei 830°C beträgt der Zerfall im Gleichgewicht bereits 9 %.

Für den Reaktionsmechanismus ist von größerer Bedeutung, ob der freigesetzte Wasserstoff in der Schmelzphase als Reduktionsmittel wirken kann. Gegen Alkalihalogenide ist H_2 praktisch inert und löst sich deshalb wahrscheinlich in ähnlichem Maße wie Edelgase oder Inertgase, d. h. die Löslichkeit dürfte kleiner sein als 3×10^{-7} mol/ml³⁶⁾. Das bedeutet, daß die Aktivität des H_2 im Vergleich zu der des H_2S oder des S^{2-} mindestens um den Faktor 20 geringer ist, auch wenn man einen Zerfallsgrad des H_2S von 10 % und die angegebene Löslichkeit ohne Beteiligung einer chemischen Reaktion des H_2S zugrundelegt. Außerdem beträgt das Redoxpotential des H_2 gegen eine Platinreferenzelektrode in einem LiCl/KCl -Eutektikum bei 450°C etwa -0.7 V ⁴⁸⁾, so daß eine wesentliche Beteiligung von Wasserstoff an der Reaktion wenig wahrscheinlich ist.

3.4 Die Reduktion der Dichalkogenide zu den ternären Phasen

Die zunehmende Stabilität der Halogenokomplexe MCl_6^{2-} von Ti über Ta zum Nb und im jeweiligen System vom Li zum Cs hin, findet ihre direkte Entsprechung im Kristallwachstum der ternären Phasen A_xMS_2 . Bei den Li-Phasen erhält man nur polykristalline Präparate. In jedem System nimmt dann das Kristallwachstum vom Na zum Cs hin merklich zu; die besten Kristalle erhält man von den Niobphasen. Dies legt nach den Ausführungen in B. 3.1 die Vermutung nahe, daß die Halogenokomplexe der 4-wertigen Metalle hauptsächlich den Materialtransport für das Kristallwachstum übernehmen.

Wo der primäre Reduktionsschritt bei der Bildung der ternären Phasen einsetzt, läßt sich bisher nicht entscheiden. Es sind zwei prinzipielle Möglichkeiten gegeben:

- a) Die Redoxschritte laufen über Halogenokomplexe in Lösung ab. Bei Ti und Nb wird also ein Teil der 4-wertigen Metalle auf die Oxydationsstufe +3 reduziert. Bei Ta disproportioniert der Komplex teilweise von der 4-wertigen zur 3- und 5-wertigen Stufe. Erst in einem zweiten Schritt erfolgt die Keimbildung zur festen ternären Phase.
- b) Die Metallhalogenokomplexe sind nicht wesentlich an der Primärreaktion beteiligt. Die Elektronen werden direkt vom Festkörper übernommen, wobei gleichzeitig in einer topotaktischen Reaktion Alkalimetalle zwischen die Metallchalkogenidschichten aufgenommen werden. Das Kristallwachstum erfolgt sekundär unter Beteiligung von Halogenokomplexen über eine Transportreaktion in der flüssigen Phase.
- Für eine formale Beschreibung ist diese Unterscheidung belanglos. Eine Diskussion der Reaktionsabläufe soll im folgenden vorgenommen werden, eingeteilt in Reaktionen unter H_2S und unter Inertgas, wie bereits in der Abhandlung der Darstellung (s. B. 2.2; B. 2.3).

3.4.1 Reaktionen unter H_2S

Bei den Ti-Phasen wird ein Teil der Ti^{4+} -Ionen durch das gelöste Sulfid zu Ti^{3+} reduziert. Die Differenz der Redoxpotentiale $\Delta E = -1.008 + 0.24 = -0.76 \text{ V}$ §) ist als treibende Kraft der Reaktion ausreichend. Eine weitere Reduktion des Ti^{3+} durch Sulfid ist unwahrscheinlich, da dieser Reduktionsschritt ein Potential von $E = -1.24 \text{ V}$ §) (gegen die Pt-Elektrode) erfordern würde. Daß

§) Diese Berechnung stützt sich auf die in B. 3.2.1 und B. 3.3 erwähnten Potentiale

$$S^{2-}/S \quad E = -1.008 \text{ V (Pt/Pt}^{2+})$$

$$Ti^{3+}/Ti^{4+} \quad E = 0.4 \text{ V (Ag/Ag}^+); \quad Ti^{2+}/Ti^{3+} \quad E = -0.6 \text{ V (Ag/Ag}^+)$$

Um die letzten beiden auf Pt/Pt^{2+} umrechnen zu können, müssen noch folgende Potentiale herangezogen werden: 49)

$$Ag/Ag^+ \quad E = 2,77 \text{ V (Li/Li}^+); \quad Pt/Pt^{2+} \quad E = 3,41 \text{ V (Li/Li}^+)$$

(Gelten für $LiCl/KCl$ -Eutektika bei 450°C)

Mit dem daraus resultierenden Unterschied können die Potentiale der Ti-Redoxpaare korrigiert werden zu

$$Ti^{3+}/Ti^{4+} \quad E = -0.24 \text{ V} \quad Ti^{2+}/Ti^{3+} \quad E = -1.24 \text{ V}$$

ohne H_2S trotzdem Spuren einer ternären Phase entstehen, ist auf den in Lösung gegangenen Metallsulfidanteil zurückzuführen, der Sulfidionen liefern kann.

Aus dem elektrochemischen Verhalten läßt sich ableiten, weshalb das Reaktionsverhalten des Nb dem des Ti wesentlich ähnlicher ist als dem Verhalten des homologen Elementes Ta. Das für die geschilderten Reaktionsbedingungen wesentliche Redoxpaar ist der Übergang Nb^{4+}/Nb^{3+} . Mit einem Potential von ca. -0.8 V ist es etwas positiver als das System S^{2-}/S und kann deshalb von diesem reduziert werden, obwohl die freie Energie kleiner sein muß als beim Ti-System. Die Tatsache, daß die Redoxvorgänge in der Schmelze die Ähnlichkeit des Ti- und Nb-Systems zwanglos erklären, kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß die Reduktion der Halogenokomplexe in der Schmelze den Primärschritt für die Bildung der ternären Phasen darstellt. Auch beim Nb-System erfolgt ohne H_2S eine geringe Bildung ternärer Phasen, die auf dieselbe Weise wie beim Ti erklärt werden kann.

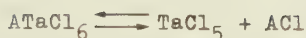
3.4.2 Die Reaktion des TaS_2 unter Stickstoff

Da hier kein externes Reduktionsmittel wie H_2S zugegen ist, muß eine interne Redoxdisproportionierung im Reaktionssystem erfolgen, die in Anbetracht der experimentellen Ergebnisse (B. 3.2) nach den Gleichungen



in Lösung verlaufen können. Ebenso denkbar ist, daß gelöstes Ta^{4+} gegenüber dem Festkörper als Reduktionsmittel wirkt und unter Elektronenabgabe an diesen in Ta^{5+} übergeht. Es stellt sich hier anscheinend schnell ein Gleichgewicht ein bis zur Sättigung der Lösung mit $TaCl_6^-$. Erst wenn man durch einen ausreichenden Temperaturgradienten dafür sorgt, daß nach der

Gleichung



gebildetes $TaCl_5$ durch Abscheidung an der kalten Glaswand laufend aus dem Gleichgewicht entfernt wird, läuft die Bildung der ternären Phase vollständig ab. Am deutlichsten kommt die Wirkung des Temperaturgradienten zum Ausdruck, bei dem Versuch, TaS_2 isotherm zu transportieren. Hier entfällt ein Temperaturgradient vollständig; das eventuell gebildete $TaCl_5$ kann sich nur mit der Gasphase ins Gleichgewicht setzen und dementsprechend unterbleibt die Bildung einer ternären Phase.

3.4.3 Die Bildung weiterer ternärer Phasen

Die beschriebene Reaktion der Dichalkogenide in Halogenidschmelzen setzt voraus, daß diese in den Schmelzen zumindest teilweise gelöst werden. Die Lösung der Dichalkogenide beruht im wesentlichen auf der Löslichkeit des Metalls in der Schmelze und damit auf der Bildungsmöglichkeit von Halogenokomplexen derselben. Für eine Auswahl der zur Bildung von ternären Phasen A_xMS_2 befähigten Halogenidschmelzen ist das schon erwähnte Konzept von FLENGAS³⁶⁾ anwendbar. Dies besagt, daß für die Löslichkeit eines Übergangsmetallhalogenids MCl_4 z. B. $TiCl_4$ in einer Metallhalogenidschmelze ACl die Chloridionenakzeptorfähigkeit der Metalle M und A entscheidend ist. Wenn nun die Akzeptorkapazität der beiden Spezies gleich oder die von A größer ist, dann sind die Verbindungen MCl_4 nicht mehr löslich. Außer bei den Alkalihalogeniden ist nur die Chloridionenakzeptorfähigkeit der Erdalkali-halogenide kleiner als die der Übergangsmetallhalogenide $TiCl_4$, $NbCl_4$ und $TaCl_4$. Infolgedessen lassen sich aus Erdalkalihalogenidschmelzen noch die ternären Phasen gewinnen, wie am Beispiel des $CaCl_2$ gezeigt werden konnte. Für $AlCl_3$ ⁵⁰⁾ und die Halogenide der 2- und 3-wertigen Übergangsmetalle ist die Akzeptorfähigkeit größer als für die hier interessierenden 4-wertigen Übergangsmetallionen; sie sollten sich als Reaktionsmedium des-

halb nicht eignen.

Bei Übergangsmetallhalogeniden als flüssiger Phase kann außerdem die Gefahr bestehen, daß das betreffende Sulfid stabiler ist als das des Ti, Nb oder Ta, und daß infolgedessen die letzteren als Halogenide abdampfen bzw. als Halogenokomplexe in Lösung gehen, während das Sulfid des Übergangsmetalls in der Schmelzphase zurückbleibt. Ein Beispiel dafür gibt die Umsetzung des TaS_2 in einer CuCl -Schmelze, die zu Kupfersulfiden führte.

Neben den drei ausführlich besprochenen Sulfiden sollten sich auch die ternären Phasen von ZrS_2 und HfS_2 in der Salzsäure leicht herstellen lassen, da vom elektrochemischen und thermodynamischen Standpunkt her ähnliche Verhältnisse herrschen wie bei TiS_2 und NbS_2 . Dies ist am Beispiel des ZrS_2 bestätigt worden, von dem Verbindungen A_xZrS_2 isoliert werden konnten.

Warum MoS_2 sich in Alkalihalogenidschmelzen nicht löst, bleibt unklar. Daß es keine ternäre Phase bildet, kann mit Hilfe seiner Bandstruktur erklärt werden ^{1, 51}). Bei MoS_2 erfolgt durch die trigonalprismatische Koordination eine Aufspaltung der d-Niveaus in ein Band, das pro Atom mit 2 Elektronen gefüllt werden kann, und ein weiteres, in dem 4 Elektronen pro Atom Platz haben. In den Dichalkogeniden ist Mo 4-wertig, besitzt also noch 2 d-Elektronen, die das niedrig gelegene Band auffüllen. MoS_2 ist deshalb ein Halbleiter. Es ist wahrscheinlich, daß das Redoxpotential des Paares S^{2-}/S nicht ausreicht, um MoS_2 zu reduzieren. Diese Vermutung wird dadurch belegt, daß außer den bei tiefen Temperaturen erhältlichen Phasen A_xMoS_2 bisher keine weiteren Einlagerungsverbindungen hergestellt werden konnten.

C. Röntgenographische Charakterisierung der ternären Phasen

1. Strukturen der in der Literatur beschriebenen ternären Phasen der IV. mit VI. Nebengruppe

Die in mehreren Arbeiten angestellten Strukturbetrachtungen stützen sich bislang in allen Fällen nur auf röntgenographische Daten aus Pulveraufnahmen. ROUXEL ¹²⁾ beschreibt die nach RÜDORFF dargestellten ternären Ti- und Zr-Phasen (vgl. B. 1.2) mit einer NaCrS_2 analogen Struktur. JELLINEK ⁵²⁾ zieht jedoch diese Ergebnisse in Zweifel.

OMLOO und JELLINEK ¹³⁾ können für die aus den Elementen oder durch Umsetzung der Alkalimetalle mit den Dichalkogeniden bei 900°C hergestellten Nb- und Ta-Verbindungen der Zusammensetzung A_xMS_2 aus den Pulverdaten lediglich eine Auswahl von Strukturmodellen zur Diskussion stellen.

Die zuverlässigsten Daten stammen von v. LAAR und IJDO ²⁷⁾, die die Strukturen der isotypen Verbindungen LiVS_2 und LiCrS_2 bestimmten. Hier wurde die Neutronenbeugung für eine Entscheidung über die Lage der Lithiumionen herangezogen. Die Struktur dieser Phasen ist identisch mit einem Strukturvorschlag von GRAMS ⁵³⁾ für die Verbindung $\text{Li}_{0.5}\text{TiS}_2$.

WIEGERS ¹⁶⁾ diskutiert für die im Bereich von $x = 0 - 1$ auftretenden Phasen Na_xVS_2 Strukturen, die den von ROUXEL aufgeklärten und teilweise auch der von van LAAR entsprechen.

In Anlehnung an die bisher zitierten Arbeiten beschreiben WHITTINGHAM und GAMBLE ⁵⁴⁾ die Strukturen der Verbindungen LiMS_2 , die nach DINES ¹⁷⁾ durch Umsetzung der Dichalkogenide MS_2 mit n-Butyllithium dargestellt werden.

2. Strukturen der Verbindungen $A_x(H_2O)_yTaS_2$ und $A_x(H_2O)_yNbS_2$

2.1 Ableitung der Strukturen $A_x(H_2O)_yTaS_2$

2.1.1 Pulveraufnahmen

Von allen dargestellten Phasen $A_x(H_2O)_yTaS_2$ wurden in Debye-Scherrer-Kammern Pulveraufnahmen mit Cu-K α -Strahlung angefertigt. Dazu wurden die fein zerriebenen Proben mit Glaspulver vermengt, um Absorptions- und Texturererscheinungen zu verringern, und dieses Gemisch in Li-Borat-Glaskapillaren abgefüllt. Diffraktometeraufnahmen konnten nicht zur Auswertung verwendet werden, da Texturererscheinungen, die zu starken Intensitätsverfälschungen der hkl-Reflexe führten, bei der Probenvorbereitung für solche Aufnahmen unvermeidlich waren. Verschiedene Präparate einer Phase liefern unter gleichen Darstellungsbedingungen Aufnahmen, die sich in Linienlagen und Intensitäten praktisch nicht unterscheiden. Lediglich bei Variation der Reaktionsbedingungen findet man, daß Substanzen verschiedener Güte anfallen, was sich dann in einer Verbreiterung bestimmter Reflexe, Verschwinden der Auflösung bei nahe benachbarten Reflexen und den Linienintensitäten im Rückstrahlbereich ausdrückt. Im Falle der Li-Phase erhält man nur dann auswertbare Aufnahmen, wenn das Präparat mit einer verdünnten LiOH-Lösung aus der Salzmatrix ausgewaschen wurde.

Alle Phasen lassen sich unter der Annahme einer Verdoppelung der c-Achse hexagonal indizieren. Die daraus resultierenden Gitterdimensionen für die verschiedenen Phasen sind in Tab. 11 zusammengefaßt, die Indizierungen sind in den Tab. 39 - 43 wiedergegeben.

Für die Li- und Na-Form gibt es zwei verschiedene, gut voneinander unterscheidbare Zustände, die unterschiedlichen Wassergehalten entsprechen (s. D. 2.1). Wenn diese beiden Formen in der niederen Hydratstufe mit dem kleineren Schichtabstand ($d \approx 9 \text{ \AA}$) vorliegen, stimmen ihre Aufnahmen mit denjenigen der gleich aussehenden K- und Rb-Phasen gut überein. Kleine Unterschiede in den Linienlagen und der Intensität sind verur-

Tab. 11 $A_x(H_2O)_yTaS_2$: Hexagonale Achsen

Ternäre Phase	a (Å)	c (Å)
$Li_x(H_2O)_yTaS_2$	3.33	23.29
$Na_{0.31}(H_2O)_yTaS_{1.83}$	3.33	23.63
$K_x(H_2O)_yTaS_2$	3.35	18.18
$Rb_{0.29}(H_2O)_yTaS_{1.85}$	3.33	18.18
$Cs_x(H_2O)_yTaS_2$	3.32	18.53

sacht durch das eingelagerte Kation. Aus dem Rahmen fällt die Cs-Verbindung. Sie läßt sich schlecht indizieren, die Reflexe sind verbreitert, und die Intensitätsabfolge unterscheidet sich wesentlich von der der anderen vier Phasen.

Die Li- und Na-Form mit maximalem Wassergehalt sind röntgenographisch nicht unterscheidbar.

2.1.2 Struktur des $K_x(H_2O)_yTaS_2$ §)

a) Aufnahmefethoden, Ermittlung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe

An einem Beispiel der Ta-Reihe sollte eine Einkristalluntersuchung durchgeführt werden. $K_x(H_2O)_yTaS_2$ wurde gewählt, da diese Phase bezüglich des Hydratwassergehaltes weniger empfindlich ist gegen Schwankungen des Wasserdampfpartialdruckes. Für die Aufnahmen wurde unter der Stereolupe ein Kristall mit einem Durchmesser von ca. 0.15 mm und einer Dicke von ca. 0.005 mm ausgewählt, bei dem die hexagonale Symmetrie gut ausgeprägt war. Er wurde auf einen Glasfaden geklebt und optisch so justiert, daß die kristallographische a-Achse parallel zur Drehachse der Weissenberg-Kammer orientiert war. Mit Cu - $K\alpha$ - Strahlung wurden so Aufnahmen des Äquators und der ersten bei-

§) Die Herleitung der Struktur wurde analog zu den Strukturanalysen in der Dissertationsarbeit von H. A. GRAF ⁵⁵⁾ vorgenommen; weitere Details der Strukturbestimmung sind der Monographie von STOUT, JENSEN ⁵⁶⁾ entnommen.

den Schichtlinien gewonnen. Die Reflexe waren nicht wie im idealen Fall eines isometrischen Kristalls punktförmig, sondern bildeten 2 - 3 mm lange Striche, die die Dicke eines feinen Bleistiftstriches hatten. Auf den höheren Schichtlinien verbreiterten sich die Reflexe, die photometrisch nur schwer auszuwerten waren. Aus den Aufnahmen ließen sich die gesetzmäßigen Interferenzbedingungen

Reflexe 001 nur für $l = 2n$, Reflexe hhl nur für $l = 2n$ und die Laue-Symmetrie $6/\text{mm}$ ableiten. Außerdem hatten alle Reflexe hkl mit $h - k = 3n$ und $l = 2n$ nur sehr geringe Intensität oder waren völlig ausgelöscht. Mit dieser Zusatzbedingung vertrugen sich noch drei Raumgruppen: $P6_3mc$, $P6_3/mmc$ und $P\bar{6}2c$. Damit bestätigte sich die hexagonale Indizierung der Pulveraufnahmen. Auch die aus den Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen errechneten Werte für die a und c Achse ($a = b = 3.345 \text{ \AA}$, $c = 18.23 \text{ \AA}$) stimmten überein mit den Achsen, die sich aus Pulveraufnahmen ableiten ließen.

Zur vollständigen Strukturanalyse wurden die Intensitäten an einem automatischen Vierkreisgoniometer vermessen. Die Justierung des Kristalls von den Weissenbergaufnahmen wurde beibehalten; damit lag die kristallographische a-Achse parallel zur φ -Achse des Diffraktometers. Mit $\text{Mo} - \text{K}\alpha$ -Strahlung wurden nach der Fünf-Punkt-Methode ^{55/57)} 827 Reflexe vermessen. Davon wurden 141 Reflexe, bei denen das Verhältnis von Untergrund- zu Peakintensität den Wert 0.9 überstieg, ausgesondert. Von den verbliebenen 686 waren 230 symmetrieunabhängig. §)

Bei der Justierung auf dem automatischen Goniometer wurden aus 10 starken Reflexen, verteilt über einen großen Bereich des reziproken Raumes, verfeinerte Gitterparameter gewonnen (s. Tab. 13).

b) Herleitung der Atomparameter

Mit der experimentell ermittelten Dichte von $d = 4.98 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu $z = 2$. In einer Zelle waren also 2 Ta, 4 S, $2/3$ K und etwa

§) bezogen auf die zur Auswertung verwendete Raumgruppe. Da in dieser Raumgruppe das Symmetriezentrum keine Symmetrioperation darstellt, wurde über zentrosymmetrische Reflexpaare nicht gemittelt.

4/3 H₂O unterzubringen. Die erste Aufgabe der Strukturanalyse war es, die Ta und S Atome festzulegen. Die ermittelten Raumgruppen lassen sich nach ihren speziellen Lagen in zwei Gruppen einteilen (s. Tab. 12).

Tab. 12 Spezielle Punktlagen in den drei zur Wahl stehenden Raumgruppen 58)

P6₃mc

2 b	3m	1/3, 2/3, z ; 2/3, 1/3, 1/2 + z
2 a	3m	0, 0, z ; 0, 0, 1/2 + z

P6₃/mmc und P6̄2c

4 f	3m	(3)	1/3, 2/3, z ; 2/3, 1/3, -z 2/3, 1/3, 1/2 + z ; 1/3, 2/3, 1/2 - z
4 e	3m	(3)	0, 0, z ; 0, 0, -z 0, 0, 1/2 + z ; 0, 0, 1/2 - z
2 d	6̄m2	(6̄)	2/3, 1/3, 1/4 ; 1/3, 2/3, 3/4
2 c	6̄m2	(6̄)	1/3, 2/3, 1/4 ; 2/3, 1/3, 3/4
2 b	6̄m2	(6̄)	0, 0, 1/4 ; 0, 0, 3/4
2 a	3̄m	(32)	0, 0, 0 ; 0, 0, 1/2

Die Strukturfaktorenrechnung entschied für die Gruppe, bestehend aus P6₃/mmc und P6̄2c. Diese besitzen beide dieselben speziellen Punktlagen und unterscheiden sich lediglich in der Symmetrie. Von den beiden Raumgruppen wurde für die weitere Strukturfestlegung die niedriger symmetrische P6̄2c gewählt, um für die Lage der noch fehlenden Atome K⁺ und H₂O keine Symmetrierestriktionen festzulegen. Da 2 Ta und 4 S vorhanden sind, werden diese auf die 2- bzw. 4-zähligen Lagen verteilt werden müssen. Es gibt jedoch zwei 4-zählige und vier 2-zählige Lagen. Von den möglichen Kombinationen dieser Punktlagen führen nur die Paare 4 e mit 2 c oder 2 d und 4 f mit 2 b zu kristallchemisch sinnvollen Koordinationen der Tantal und Schwefelatome. In beiden nimmt das Tantalatom eine trigonal-prismatische Koordination an, wie man sie von 2H-TaS₂ kennt.

Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten konnte nur durch die Strukturfaktorenrechnung getroffen werden. Setzt man nur Ta-Positionen ein - ein Vorgehen, das durch den großen Streubeitrag des Ta gerechtfertigt erscheint - erhält man bei Ta in 2 b einen statistischen R-Wert $RG = 0.85$, für Ta in 2 d hingegen einen $RG = 0.39$. Man kann also davon ausgehen, daß letztere Möglichkeit der Struktur besser gerecht wird. Die S-Atome müssen dann auf die Position 4 e gesetzt werden. Der freie Parameter der S-Lagen läßt sich näherungsweise aus dem S-S-Abstand in $2H-TaS_2$ ableiten. Über "trial und error"-Zyklen wurde der Schwefelausgangsparameter verfeinert. Er ergab sich zu $z = 0.164$ ($RG = 0.26$).

c) Verfeinerung der Struktur

Zur Verfeinerung wurden als erstes die isotropen Temperaturfaktoren in Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren umgewandelt und diese in Least-Squares-Zyklen zusammen mit den Lageparametern und dem Skalierungsfaktor verfeinert. Dann wurde mit dem Sheldrick-Programmsystem⁵⁹⁾ eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt, da dies bei der stark anisometrischen Gestalt des Kristalls und bei dem hohen Massenschwächungskoeffizienten von $\mu = 313 \text{ cm}^{-1}$ unumgänglich war. In 4 Zyklen konvergierte das Strukturmodell. Der konventionelle R-Wert betrug schließlich $R = 0.08$ ($RG = 0.065$). In Tab. 54 sind die berechneten und gefundenen F-Werte einander gegenübergestellt. Da die Positionen der Ta- und S-Atome wegen ihrer speziellen Lagen einer zentrosymmetrischen Atomverteilung entsprechen, sind zentrosymmetrische Reflexpaare in dieser Tabelle auch gleich berechnet. Die verfeinerten Strukturparameter sind in Tab. 13 mit den anderen kristallographischen Daten zusammengestellt.

d) Festlegung der noch fehlenden Atome

Mit den so bestimmten Ta- und S-Positionen wurden eine Fourier- und eine Differenzfourieranalyse⁵⁹⁾ gerechnet, um auf diese Weise die noch fehlenden Atome und Moleküle festzulegen. Leider war die bestimmbare Elektronendichte im Schichtzwischenraum so wenig signifikant, daß eine Unterscheidung zwischen Abbruchwellen und Atomlagen nicht möglich war. Dies wird auf die geringe Zahl von ausgewerteten Reflexen und auf den hohen Streubeitrag des Tantals zurückzuführen sein.

Tab. 13 $K_x(H_2O)_yTaS_2$: Kristallographische Daten und verfeinerte Strukturparameter

Hexagonal: $a = 3.336 \pm 0.005 \text{ \AA}$
 $b = 3.336 \pm 0.005 \text{ \AA}$
 $c = 18.18 \pm 0.02 \text{ \AA}$

$V_{EZ} = 175.3 \text{ \AA}^3$; $d_{exp} = 4.98 \text{ g/cm}^3$ $z = 2$
 $d_{r\ddot{o}} = 5.05 \text{ g/cm}^3$

Raumgruppe: $P\bar{6}2c - D_{3h}^4$

Lageparameter:

	x	y	z
4 S in 4e	0.0	0.0	0.1648(4)
2 Ta in 2d	0.6667(0)	0.3333(0)	0.2500(0)

Bindungsabstände und -winkel:

Ta - S: $2.472(5) \text{ \AA}$ S - Ta - S: $77.6(3)^\circ$
S - S: $3.098(16) \text{ \AA}$ §)

Temperaturfaktoren (zur Definition s. Tab. 15 und Lit. 55)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	0.0069(14)	0.0069(14)	0.0265(41)	0.0(0)	0.0(0)	0.0035(7)
Ta	0.0052(5)	0.0052(5)	0.0280(9)	0.0(0)	0.0(0)	0.0026(2)

Zuverlässigkeitsindex über 229 Reflexe: 0.066

§) Dieser Wert entspricht dem S-S-Abstand der in einem S-M-S-Schichtpaket direkt übereinanderliegenden Schwefelatome (parallel zur Richtung der c-Achse). Der S-S-Abstand innerhalb einer dicht gepackten Schwefeleinfachschicht ist identisch mit der Länge der a-Achse der Elementarzelle.
Einen S-S-Abstand zwischen 2 benachbarten S-M-S-Einheiten zu definieren, ist nicht sinnvoll, da zwischen diesen Schichten K-Ionen und Wassermoleküle eingebaut sind.

2.1.3 Intensitätsberechnung an Pulverpräparaten

Die Pulveraufnahmen zeigen für die Phasen mit gleichem Wassergehalt bezogen auf das Metallsulfidteilgitter eine vollständige Isotypie der Verbindungen an. Bei der Phase $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ mit maximalem Hydratationsgrad ($d \approx 12 \text{ \AA}$) sollte an einem Pulverpräparat auch die Isotypie des Sulfidteilgitters bei einer Phase mit höherer Schichtaufweitung belegt werden.

Dazu wurden die Intensitäten einer Debye-Scherrer-Aufnahme mit einem Graukeil abgeschätzt. Mit diesen experimentellen Daten wurden zwei Strukturmodelle verglichen. Einmal wurden als Ausgangsparameter für programmierte "trial and error"-Zyklen einer Strukturfaktorenrechnung die Ta- und S-Positionen der K-Phase eingegeben. Für die Berechnung des zweiten Modells wurden die Positionen der genannten Atome so eingesetzt, daß eine Anordnung der Metallsulfidschichten wie in 2H-TaS_2 entstanden wäre (4 f mit 2 b, s. Tab. 12). Bei letzterer Anordnung hatte sich ohne Berücksichtigung des Hydratwassers im Schichtzwischenraum eine oktaedrische Koordination des Na zu den Schwefelatomen der benachbarten Metallsulfidschichten ergeben. Die bessere Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Intensitätswerte ergab sich jedoch für die Ta- und S-Positionen, wie sie in der K-Phase gegeben ist. Eine genaue Festlegung des freien Parameters der Schwefellage war bei der geringen Zahl von ausgewerteten Reflexen nicht zu treffen. Die berechneten und beobachteten Intensitäten sind in Tab. 40 mit aufgeführt.

2.2 Ableitung der Strukturen $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{NbS}_2$

2.2.1 Pulveraufnahmen der Präparate $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{NbS}_2$

Von allen Präparaten wurden auch hier Pulveraufnahmen mit Debye-Scherrer-Kammern gemacht. Alle ließen sich wie die des Ta hexagonal mit der Annahme einer Verdoppelung der c-Achse indizieren. Die hexagonalen Achsen der Niobphasen sind in Tab. 14 zusammen-

gefaßt, die Indizierungen sind in den Tab. 44 - 48 wiedergegeben. Hier gelang die Indizierung der Cs-Phase besser als beim Ta-System. Der zu tolerierende Fehler war auch hier größer als bei den anderen Alkaliphasen.

Tab. 14 $A_x(H_2O)_yNbS_2$: Hexagonale Achsen

ternäre Phase	a (Å)	c (Å)
$Li_x(H_2O)_yNbS_2$	3.35	22.82
$Na_{0.48}(H_2O)_{0.5}NbS_{1.9}$	3.34	23.37
$K_x(H_2O)_yNbS_2$	3.35	17.81
$Rb_x(H_2O)_yNbS_2$	3.33	17.96
$Cs_x(H_2O)_yNbS_2$	3.34	18.36

2.2.2 Die Struktur des $K_x(H_2O)_yNbS_2$

Der unter der Stereolupe ausgewählte Kristall hatte die Form eines verzerrten hexagonalen Blättchens, das von folgenden Flächen begrenzt war:

(001) und (00 $\bar{1}$)	parallel zur Blättchenebene
(010), (0 $\bar{1}$ 0), (100), ($\bar{1}$ 00), (1 $\bar{1}$ 0), ($\bar{1}$ 10)	Prismenflächen

Das Blättchen war 0.003 mm dick, 0.17 mm breit und in Richtung der kristallographischen a-Achse 0.28 mm lang. Der Kristall wurde genauso auf den Goniometerkopf gebracht und genauso justiert wie derjenige der Ta-Phase. Die Weissenbergaufnahmen des Äquators und der Schichtlinien belegten, daß diese Phase völlig identisch ist mit der K-Phase des Tantals. Die nahezu punktförmigen Reflexe deuten jedoch auf eine wesentlich bessere Qualität des Kristalls hin.

Trotz der augenfälligen Übereinstimmung der beiden Phasen wurde an der Niobphase auch eine vollständige Auswertung am automatischen Vierkreisgoniometer durchgeführt, da die Hoffnung bestand,

aufgrund der Güte des Kristalls mehr Reflexe erfassen zu können und zusammen mit dem deutlich niedrigeren Streuebeitrag des Nb doch die Lagen der Alkalimetallatome und der Wassermoleküle bestimmen zu können.

Mit Mo-K α -Strahlung wurden so 3138 Reflexe nach der Fünf-Punkt-Methode abgetastet. Davon blieben nach der Datenreduktion 790 symmetrieunabhängige[§] Reflexe übrig. Bei der Nachjustierung des Kristalls auf dem AED ergaben sich verbesserte Kristallachsen, die innerhalb der Fehlergrenze mit den aus Pulveraufnahmen abgeleiteten Achsen übereinstimmten (s. Tab. 14 und 15).

Aufgrund der Isotypie der beiden K-Phasen lag die Raumgruppe fest. Für eine Strukturfaktorenrechnung wurden die Nb- und S-Atome auf dieselben Positionen gesetzt wie die Ta- und S-Atome in K_x(H₂O)_yTaS₂. Der S-Ausgangsparameter für die Verfeinerung wurde aus den S-S-Abständen des 2H-NbS₂ unter Annahme ähnlicher Koordinationsverhältnisse in der ternären Phase abgeleitet. Nach Verfeinerung über "trial and error"-Zyklen ergab er sich zu $z = 0.1635$. Auch bei dieser Phase wurden die anisotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt und eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt, obwohl der Massenschwächungskoeffizient $\mu = 46 \text{ cm}^{-1}$ dies nicht unbedingt erforderlich gemacht hatte. Nach 4 Zyklen ergab sich ein R-Wert von 0.102 (RG = 0.137). Die Strukturdaten sind in Tab. 15 zusammengefaßt. Die berechneten und beobachteten F-Werte sind in Tab. 55 wiedergegeben. §§)

In Analogie zur Ta-Phase wurde mit den so gewonnenen Strukturdaten eine Differenzfourieranalyse gerechnet, durch die die Positionen der Alkalikationen und der Wassermoleküle sichtbar gemacht werden sollten. Die Ergebnisse führten jedoch zu keinen brauchbaren Daten. Eine Erklärung dafür ist wahrscheinlich in einer hohen Beweglichkeit der Kaliumionen und der Wassermoleküle zu suchen. In dem schlechteren R-Wert im Vergleich zur Ta-Phase drückt sich die fehlende Festlegung der nicht berücksichtigten Atome deutlich aus.

§) s. Diskussion S. 38

§§) Kommentar zu Tab. 54, S. 40

Tab. 15 $K_x(H_2O)_yNbS_2$: Kristallographische Daten und verfeinerte Strukturparameter

Hexagonal: $a = b = 3.35 \pm 0.01 \text{ \AA}$
 $c = 17.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$

$V_{EZ} = 174.36 \text{ \AA}^3$; $d_{r\ddot{o}} = 3.45 \text{ g/cm}^3$ $z = 2$
 $d_{exp} = 3.35 \text{ g/cm}^3$

Raumgruppe: $P6_2c - D_{3h}^4$

Lageparameter:

	x	y	z
4 S in 4 e	0.0	0.0	0.1635(2)
2 Nb in 2 d	0.6667(0)	0.3333(0)	0.2500(0)

Bindungsabstände und -winkel:

Nb - S: 2.481(2) $\text{\AA}$ $S - Nb - S: 77.6(1)^\circ$
 $S - S: 3.109(5) \text{ \AA}$ §)

Temperaturfaktoren: §§)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	0.0080(5)	0.0080(5)	0.0223(12)	0.0(0)	0.0(0)	0.0040(2)
Nb	0.0060(2)	0.0060(2)	0.0187(5)	0.0(0)	0.0(0)	0.0030

Zuverlässigkeitsindex über 786 Reflexe: 0.137

§) s. zur Erläuterung die Anmerkung bei Tab. 13

§§) "Die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors χ sind durch folgende Darstellung des Temperaturfaktors definiert:

$$\chi = e^{-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)}$$

Der isotrope Temperaturfaktor χ_{iso} ist gegeben durch:

$$\chi_{iso} = e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad \text{und} \quad U_{iso} = \sqrt{B/8\pi^2}; \quad \text{entnommen aus}$$

Dissertation von H. A. GRAF ⁵⁵⁾

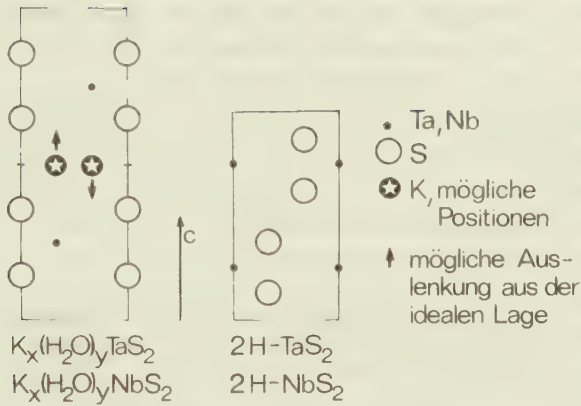
2.2.3 Intensitätsauswertung einer Pulveraufnahme

Auch hier wurde an einer Na-Phase mit hohem Wassergehalt ($d \approx 12 \text{ \AA}$) überprüft, ob die Anordnung der Metallsulfidschichten mit der in der K-Phase vergleichbar ist. Die Intensitäten wurden visuell mit dem Graukeil abgeschätzt. Für eine Berechnung der Strukturfaktoren wurden dieselben Modelle zugrundegelegt wie bei der Phase $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ (vgl. C. 2.1.3). Die bessere Übereinstimmung wird auch hier bei der dem $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{NbS}_2$ entsprechenden Anordnung erzielt.

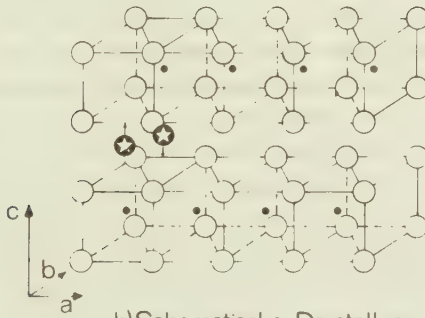
2.3 Beschreibung und Diskussion der Strukturen

Die beiden Verbindungen $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ und $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{NbS}_2$ besitzen dieselbe Struktur. In Abb. 2 ist sie schematisch wiedergegeben. Die Schwefelatome bilden in Ebenen senkrecht zur c-Achse dicht gepackte Einfachschichten, die direkt übereinanderliegen, und von denen jeweils zwei durch die Übergangsmetalle zusammengehalten werden. Der S-S-Abstand zwischen den S-Lagen eines S-M-S-Sandwichpaketes ist in Richtung der c-Achse mit $3.1 \text{ \AA}$ wesentlich kürzer als es der Summe der Ionenradien entspricht, d. h. daß stark kovalente Bindungsanteile vorhanden sind. Durch die spezielle Anordnung der S-Atome resultiert für die Metalle eine trigonal-prismatische Koordination, wie sie in analoger Weise bei den 2H-Modifikationen der binären Sulfide TaS_2 und NbS_2 verwirklicht ist. Die Übergangsmetallsulfidpakete sind in Richtung der c-Achse so gestapelt, daß in zwei direkt aufeinanderfolgenden die Übergangsmetalle gegeneinander versetzt sind.

Die einzelnen S-M-S-Schichtpakete sind voneinander ca. $3 \text{ \AA}$ entfernt. In dem Zwischenraum müssen die Alkalikationen und die Wassermoleküle Platz finden. Da die einzelnen Metallsulfidschichten so übereinandergestapelt sind, daß alle Schwefelatome in Richtung der c-Achse übereinanderliegen, bleibt für die Alkalikationen nur eine trigonalprismatische Koordination übrig. Für die Kationen kommt als Position demnach nur die spezielle Lage 4f



a) Diagonalschnitte $(11\bar{2}0)$ durch die Elementarzelle



b) Schematische Darstellung

Abb. 2: $K_x(H_2O)_yMS_2$: Schematische Darstellung
 der Struktur
 M = Nb, Ta

in Frage. Damit müssen sie direkt über den Ta-Atomen liegen. Da nun die Ta-Atome ihrerseits in den übereinander liegenden S-M-S-Schichten gegeneinander versetzt sind, können die K-Ionen Positionen suchen, in denen die Coulombsche Anziehung bezüglich der Übergangsmetalle ein Minimum erreicht.

Für die Wassermoleküle läßt sich ohne nähere Information aus der Strukturanalyse keine ähnlich plausible Anordnung ermitteln. Über die Lage der Wassermoleküle wird man erst dann Aussagen machen können, wenn die Röntgenbeugungsuntersuchungen bei tiefen Temperaturen wiederholt werden oder wenn man Daten aus Neutronenbeugungsexperimenten heranzieht.

Die Ähnlichkeit der Pulveraufnahmen sowohl in Linienlagen als in den Intensitäten weist daraufhin, daß alle Phasen $A_x(H_2O)_yTaS_2$ und $A_x(H_2O)_yNbS_2$ isotyp zu den Strukturen der K-Phasen sind. Dies bedeutet, daß in allen Fällen die Alkalimetalle in Bezug auf das Metallsulfidgitter eine trigonal-prismatische Koordination besitzen. Etwas vorsichtiger mit dieser Feststellung muß man bezüglich der Cs-Phasen sein, weil hier die Intensitätsabfolge deutlich unterschiedlich ist im Vergleich zu den anderen Phasen. Diese Beobachtung muß nicht notwendigerweise auf eine andere Struktur hinweisen, da sie durch den nennenswerten Streubeitrag des Caesium bedingt sein kann. Die Indizierung der Cs-Phase ist der der anderen Alkaliphasen vergleichbar, nur sind die Reflexe zum Teil äußerst diffus, was auf einen höheren Grad von Unordnung hinweist. Dies mag damit zusammenhängen, daß die Diffusion der H_2O -Moleküle in das Gitter durch die großen Kationen kinetisch stark gehemmt ist, so daß innerhalb der Reaktionszeit keine gleichmäßige Verteilung des Hydratwassers über den ganzen Kristall zu erreichen ist.

Die Analogie zwischen den Strukturen der Phasen $A_x(H_2O)_yTaS_2$ und $A_x(H_2O)_yNbS_2$ ist durch den ähnlichen Ionenradius und die verwandten Koordinationseigenschaften dieser Übergangsmetalle bedingt. Sie läßt sich ableiten aus der Gleichheit der Strukturen des NbS_2 und des TaS_2 und spiegelt sich wider in den Strukturen der Einlagerungsverbindungen dieser Sulfide mit Alkali- und Übergangsmetallen und in den nichtstöchiometrischen binären Verbindungen.

Erstaunlich ist die Tatsache, daß die hier geschilderten Strukturen genau übereinstimmen mit einem der Modelle, die OMLÖÖ und JELLINEK¹³⁾ für die unhydratisierten Alkalieinlagerungsverbindungen A_xTaS_2 ($A = Li, Na, K; M = Ta, Nb$) zur Diskussion stellen. Daraus ist zu schließen, daß auch nach dem Einbau von Wasser die aus Salzschnmelzen gewonnenen Phasen isotyp sind mit Einlagerungsverbindungen, die durch Umsetzung des Metaldampfes mit den binären Sulfiden gewonnen wurden. Es ist wahrscheinlich, daß diese Isotypie auch für die nichthydratisierten ternären Phasen aus Alkalihalogenidschnmelzen zutrifft.

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel (s. Tab. 13 und 15) in den ternären Phasen stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den entsprechenden Werten für die 2H-Modifikationen des TaS_2 und des NbS_2 überein⁶⁰⁾. Daraus kann man ersehen, daß bei der Einlagerungsreaktion in die binären Chalkogenide die S-M-S-Schichten nahezu unverändert erhalten bleiben, eine Tatsache, die die Annahme stark kovalenter Bindungsanteile innerhalb dieser Gittereinheiten unterstützt.

3. Die Strukturen der Phasen $A_x(H_2O)_yTiS_2$

Von allen Präparaten wurden nach der bei den Ta-Phasen beschriebenen Methode Pulveraufnahmen nach der Debye-Scherrer-Technik angefertigt. Alle Präparate ließen sich hexagonal indizieren. Im Gegensatz zu den anderen Systemen war hier nicht die Annahme einer c-Achsenverdoppelung notwendig. Die hexagonalen Achsen sind in Tab. 16 und die Indizierungen in den Tab. 49 - 53 wiedergegeben.

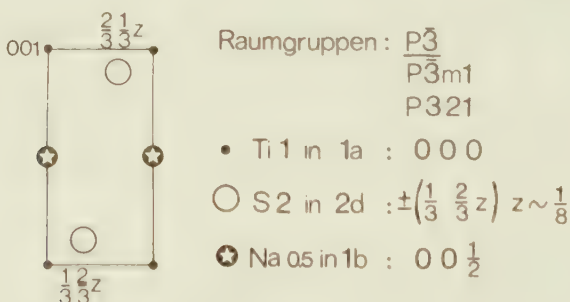
Eine Einkristallauswertung war bisher nicht möglich, da die gebildeten Kristalle zu starke Störungen aufwiesen.

Die Phasen zeigen in den Pulverdiagrammen eine starke Ähnlichkeit mit den Phasen Li_xMS_2 ($M = Ti, V, Cr$), die von GRAMS⁵³⁾ und v. LAAR²⁷⁾ beschrieben wurden.

Tab. 16 $A_x(H_2O)_yTiS_2$: Hexagonale Achsen

ternäre Phase	a (Å)	c (Å)
$Li_x(H_2O)_yTiS_2$	3.38	11.40
$Na_{0.5}(H_2O)_yTiS_{1.9}$	3.43	11.42
$K_{0.5}(H_2O)_yTiS_{1.9}$	3.45	8.85
$Rb_x(H_2O)_yTiS_2$	3.46	8.91
$Cs_x(H_2O)_yTiS_2$	3.46	9.20

Am Beispiel der Na-Phase wurde eine Intensitätsauswertung vorgenommen. Dazu wurden die Intensitäten mit dem Graukeil abgeschätzt. Allerdings lassen die 13 auswertbaren Reflexe nur eine geringe Genauigkeit erwarten. Mit dem Strukturmodell von van LAAR (Raumgruppe $P\bar{3}$) konnte, ohne Berücksichtigung der Wassermoleküle, deren Streubeitrag bei den Ti-Phasen stärker ins Gewicht fallen muß, eine zufriedenstellende Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Intensitäten erreicht werden (Least-Squares-R-Wert 0.27). Damit wird eine annähernde Struktur wie bei den Phasen von van LAAR nahegelegt. Sie ist schematisch mit allen Daten in Abb. 3 wiedergegeben. Die Intensitäten sind zusammen mit der Indizierung in Tab. 50 zusammengestellt.



Diagonalschnitt $(11\bar{2}0)$ durch die Elementarzelle

Abb. 3 $A_x(H_2O)_yTiS_2$: Schematische Darstellung der Strukturen ohne Berücksichtigung der H_2O -Moleküle

D. Die chemischen Eigenschaften der ternären Phasen

1. Allgemeine Gesichtspunkte

1.1 Einführung

Wie schon in Teil B. der vorliegenden Arbeit erwähnt, nehmen die Phasen A_xMS_2 Wasser in den Schichtzwischenraum auf unter Änderung der Gitterkonstante in Richtung der c-Achse, während die a-Achse nahezu keine Veränderung erfährt. Für derartige Reaktionen prägte U. HOFMANN den Begriff "eindimensionale innerkristalline Quellung" ⁶¹⁾. Diese Eigenschaft haben die beschriebenen Schichtsulfide mit einer Reihe anderer Schichtverbindungen gemeinsam, wie den Tonmineralien ⁶²⁾, Uranylphosphaten und -arsenaten ⁶³⁾ oder den Trititanaten ⁶⁴⁾. Alle diese Substanzen besitzen einen prinzipiell analogen Aufbau aus negativ geladenen schichtförmigen Polyanionen, die durch solvatisierbare Kationen zwischen den Schichten zusammengehalten werden. Daraus darf man bereits schließen, daß auch bei den hier behandelten Sulfiden die nicht solvatisierten Phasen besser durch eine ionische Struktur nach der Grenzformel



beschrieben werden als durch die bisher übliche Betrachtung als Metalleinlagerungsverbindungen $xA \cdot MS_2$, in denen ein weitgehend metallischer Charakter der Alkalimetalle angenommen wird. Ein experimenteller Hinweis auf die ionische Formulierung liegt schon in der Darstellungsmethode der behandelten ternären Phasen aus Salzschnmelzen (s. Teil B.), bei der es nach thermodynamischen Überlegungen nicht möglich ist, daß im Laufe der Reaktion freie Alkalimetalle entstehen, die in die Sulfide eingelagert werden könnten. Es ist vielmehr so, daß bei der Reaktion in Salzschnmelzen eine Reduktion der Sulfidschichten stattfindet, und daß die entstandenen negativen Ladungen durch in der Schmelze vorhandene Alkalikationen kompensiert werden, die in die Sulfidschichtzwischenräume eindringen. Der ionische Aufbau nach obiger Formel kann auch durch spektroskopische Messungen belegt werden ⁶⁵⁾.

Auch in den hydratisierten ternären Sulfiden lassen sich, ganz ähnlich wie bei den zum Vergleich erwähnten Schichtverbindungen, die Wassermoleküle durch andere polare Solventien austauschen; die Solvation bedingt eine erhöhte Beweglichkeit der Kationen und ermöglicht damit einen Ionenaustausch. Diese beiden Reaktionstypen werden in den folgenden Abschnitten eingehender behandelt.

Die hydratisierten ternären Sulfide sind wegen ihres Anionenteilgitters, das aus den leicht polarisierbaren Sulfidionen besteht, interessante Vergleichsobjekte zu den Sauerstoffschichtengittern hinsichtlich des Studiums physikalisch-chemischer Eigenschaften wie z. B. der Hydratation. So durften H-Brücken der Wassermoleküle zu den Sulfidschichten kaum eine nennenswerte Rolle spielen und damit der Beitrag der Schichtsolvation stark verringert sein. Da die Chalkogenidschichten wesentlich einfacher und "ebener" aufgebaut sind, sollten sich bezüglich der Hydratation der Kationen auch von dieser Seite her deutliche Unterschiede ergeben. Durch diese Gesichtspunkte bedingt, sollten sich auch die Hydratationsenergien der Kationen in quasizweidimensionaler Umgebung genauer erfassen lassen als bei den äußerst komplexen Silikaten, die starke H-Brückenbindungen ausbilden. Außerdem wird bei den Sulfiden auch nach der Hydratation in allen Fällen eine strenge dreidimensionale Ordnung der Schichten aufrechterhalten, die eine vollständige Strukturanalyse erlauben und damit auch das Studium des Aufbaus der Hydrathüllen der Kationen zugänglich gemacht würde. Dem steht allerdings die hohe Beweglichkeit der Wassermoleküle entgegen und die großen Unterschiede der Streubeiträge der verschiedenen Atome in den Phasen $A_x(H_2O)_yTaS_2$ und $A_x(H_2O)_yNbS_2$. Dies erfordert zum einen das Arbeiten bei tiefen Temperaturen, um die Platzwechselvorgänge der Wassermoleküle einzufrieren, und zum anderen die Verwendung von Neutronenbeugungsdaten zur Lokalisierung der Leichtatome.

Zwei wesentliche Faktoren begrenzen jedoch die Analogie zu den anderen genannten Systemen. Erstens besitzen die Sulfide metallische Eigenschaften (Beschreibung durch ein Bändermodell), die

sie zu redoxaktiven Substanzen machen. Zweitens sind die Sulfide in wässrigem Milieu, in dem der Großteil der untersuchten Reaktionen ausgeführt wurde, nur metastabil und unterliegen einer langsamen sukzessiven Zersetzung, eine Eigenschaft, die besonders bei der Erfassung physikalischer Größen zu beachten ist. Diesen beiden wesentlichen Gesichtspunkten der Chemie der ternären Sulfide widmet sich der vierte Abschnitt dieses Teils der vorliegenden Arbeit.

1.2 Literaturübersicht

In der Literatur findet man bisher wenig Material über die genannten Eigenschaften der Sulfide. In der grundlegenden Arbeit von RÜDORFF ¹¹⁾ wird zwar davon berichtet, daß bei der Einlagerung von Li aus flüssigem Ammoniak auch NH_3 in den Schichtzwischenraum mitaufgenommen wird, und daß auch die Grenzformel $\text{A}_x^+ [\text{MS}_2]^{x-}$ bei der Bindungsbeschreibung berücksichtigt werden muß, aber die Zersetzungsreaktion unter Bildung von H_2 wird als das Ergebnis der Reaktion des in die neutral bleibenden Sulfidschichten eingelagerten Alkalimetalls mit Wasser gedeutet, und damit bleibt die Bedeutung anderer Faktoren, wie z. B. der Hydratation, unbeachtet. Auch die Arbeitsgruppe um ROUXEL ¹²⁾, die sehr zur systematischen Untersuchung der "RÜDORFF'schen Phasen" beigetragen hat, stellt bei Hydrolysereaktionen die Aufnahme von Wasser fest. Aber auch hier führt dies nicht zu einer konsequenten Deutung der Versuchsergebnisse. In den Arbeiten amerikanischer Gruppen ^{5 - 9)} werden alle Einlagerungsverbindungen als Lewis-Säure-Basekomplex betrachtet, bei denen die ungeladenen Schichten erhalten bleiben; die formelmäßige Beschreibung solcher Phasen erfolgt dann z. B. als $\text{TaS}_2 \cdot x \text{ CsOH}$ oder $\text{TaS}_2 \cdot x \text{ NH}_4\text{OH}$.

Erst SCHÖLLHORN und WEISS ⁶⁶⁾ beschreiben konsequent die Alkali-einlagerungsverbindungen - nach RÜDORFF hergestellt - nach der schon von RÜDORFF postulierten Grenzformel und belegen diese Beschreibungsweise mit Solvatations- und Ionenaustauschreaktionen.

Seither wird lediglich in der Arbeit von WIEGERS¹⁶⁾ über Na_xVS_2 diese Konzeption übernommen und die Aufnahme von Wasser als Hydratation gedeutet. WHITTINHAM¹⁷⁾ läßt die genauen Bindungsbeziehungen offen.

1.3 Methoden

Zur Untersuchung der Solvations- und Ionenaustauschreaktionen wurden die lufttrockenen, hydratisierten Alkaliphasen $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MS}_2$ in einer Achatreibschale oder der Kugelmühle vorsichtig pulverisiert und gesiebt, um eine möglichst gleichmäßige Teilchengrößenverteilung zu gewährleisten und auch direkte Pulveraufnahmen zu ermöglichen. Die so vorbehandelten Proben wurden mit einem mehrfachen Überschuß des einzutauschenden Lösungsmittels oder einer Lösung der einzutauschenden Kationen versetzt. In Fällen, in denen die einmalige Zugabe der einzutauschenden Spezies für eine röntgenographisch erkennbar vollständige Reaktion nicht ausreichte, wurde sie mehrfach wiederholt.

Alle Reaktionen sind bei Raumtemperatur ausgeführt, da eine Erhöhung der Temperatur meist auch eine Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit bedingt.

Zum Ionenaustausch wurden 1 molare Lösungen der Metallhalogenide oder -sulfate (p. A. Chemikalien der Firma Merck) hergestellt. Die Lösungsmittel wurden ohne Vorbehandlung direkt eingesetzt. Auch sie waren p. A. Chemikalien der Firma Merck; in einigen Fällen mußten hier auch solche mit der Reinheitsangabe "zur Synthese" verwendet werden.

Der Ablauf der Reaktionen wurde durch Röntgenaufnahmen nach der Debye-Scherrer-Methode verfolgt. Die verwendeten Röntgenkammern besaßen einen Durchmesser von 57.3 mm bzw. 114.6 mm. Die Kammern waren mit Primärstrahlfängern ausgerüstet, die es erlauben, auch hohe Schichtabstände auszuwerten. Die Aufnahmen wurden ausschließlich mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung (Ni-Blende) ausgeführt. Die Belichtungszeit betrug bei den kleinen Kammern

zwischen 20 - 40 min und bei den großen zwischen 4 - 12 h. Für die Aufnahmen wurden die Präparate meist aus der Suspension in der Reaktionslösung in Li-Borat-Glaskapillaren ($\varnothing = 0.3$ mm) abgefüllt, wobei man auf eine möglichst kompakte Füllung der Röhrchen achten mußte. Trockene feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden in Li-Borat-Glaskapillaren eingeschmolzen. Da die Reaktionszeiten zwischen etwa 10 min und mehreren Tagen liegen, war es möglich, durch Wiederholen der Aufnahmen nach bestimmten Zeitintervallen auch den zeitlichen Verlauf der Reaktionen zu erfassen.

Spezielle Versuchsbedingungen sind in den jeweiligen Kapiteln näher beschrieben.

2. Solvatationsvorgänge

2.1 Hydratation

Die Wasseraufnahme in den Schichtzwischenraum erfolgt so rasch, daß sogar Präparate, die von der Darstellung her noch in die Salzmatrix eingebettet waren, an Luft innerhalb weniger Minuten über Diffusion durch Spaltrisse vollständig hydratisieren. Für die Na-Phase des Tantalystems gelang es in einem Fall, neben teilweise hydratisiertem Produkt, die 00l-Linie einer unhydratisierten Substanz zu finden. Der hier gefundene Wert von $7.29 \text{ \AA}$ stimmt sehr genau überein mit dem Wert, den OML00 und JELLINEK ¹³⁾ für ihre Phase $\text{Na}_{0.66}\text{TaS}_2$ angeben ($7.27 \text{ \AA}$). Wie schon erwähnt, bedingt die Aufnahme von Wasser eine Aufweitung des Kristallgitters senkrecht zur Basisfläche und damit eine Vergrößerung der c-Achse. Das Ausmaß dieser Aufweitung hängt im wesentlichen ab von dem Kation, das die negativ geladenen Schichten zusammenhält.

Als Bezugsgröße für die Zwischenschichtkationen wird im folgenden das Verhältnis von Ladung und Radius des Ions e/r verwendet, da es einen der Hydratationsenergie der Kationen proportionalen Wert darstellt. Die letztere ist sicherlich wesent-

lich geringer als für Kationen in freier Lösung; es gibt jedoch keinen Grund anzunehmen, daß sich an der Reihenfolge der Hydratationsenergien etwas ändern sollte²⁵⁾. Damit steht das Verhältnis e/r in einem direkten Bezug zu einer thermodynamischen Größe. Die Energie, die notwendig ist, die Schichten gegen die Gitterkräfte aufzuweiten, muß durch die Hydratation erbracht werden.

Die Tab. 17 - 19 und die Abb. 4 - 6 zeigen für die hydratisierten Phasen des Nb, Ti und Ta, daß die Schichtabstände in zwei Gruppen aufgeteilt werden können:

Kationen, die ein Ladung/Radius-Verhältnis e/r kleiner als 1 besitzen, führen zu Schichtabständen d von 8.8 - 9.2 Å; Kationen mit einem e/r -Wert von $1 < e/r < 3.2$ bewirken eine Erhöhung des Schichtabstandes auf $d = 11.5 - 12$ Å. Zieht man nun von diesen Werten die jeweilige van-der-Waals-Dicke der Übergangsmetallsulfidschichten ab, dann kommt man zur Schichtaufweitung $\Delta d = d - d_{MS_2}$, die nur noch durch die Menge, die Größe und die Anordnung der in den Schichtzwischenraum eingelagerten Spezies bestimmt ist. Als Dicke der Metallsulfidschichten wurde der Schichtabstand der Dichalkogenide definiert. Der Schichtabstand entspricht im Falle des TiS_2 (5.7 Å) dem c-Achsenwert, im Falle des $2H-TaS_2$ (6.05 Å) und des $2H-NbS_2$ (5.95 Å) der halben c-Achsenlänge. Damit errechnet sich die Schichtaufweitung nach Hydratation unabhängig von dem jeweiligen System zu $\Delta d = 2.9 - 3.1$ Å bzw. 5.7 - 6.0 Å. Diese Werte entsprechen in etwa dem einfachen bzw. dem doppelten van-der-Waals-Durchmesser des Wassermoleküls. Man kann deshalb die Schichtaufweitungen, die man bei dem Einbau von Wasser in die ternären Sulfide findet, formal mit der Ausbildung einer monomolekularen (1. Hydratstufe) bzw. bimolekularen Wasserlage (2. Hydratstufe) deuten. Bei den Caesiumphasen trifft diese Deutung nicht ganz zu, da die beobachteten Schichtaufweitungen wesentlich größer sind als der Wert von 3 Å. Dies ist sicher darauf zurückzuführen, daß der Durchmesser des Cs-Ions größer ist als der Durchmesser eines Wassermoleküls, und daß auf diese Weise der Ionendurchmesser für den Schichtabstand bestimmend wirkt.

Tab. 17 $A_x(H_2O)_yNbS_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Kation A

Kation A	Ionen- radius $r(\text{\AA})$	Ladung/ Radius e/r	Schicht- abstand $d(\text{\AA})$	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{NbS_2}$
Li^+	0.68	1.47	11.7 ₇	5.8 ₂
Na^+	0.98	1.02	11.8 ₄	5.8 ₉
K^+	1.33	0.75	8.9 ₁	2.9 ₆
NH_4^+	1.43	0.70	8.9 ₃	2.9 ₈
Rb^+	1.48	0.68	9.0 ₀	3.0 ₅
Cs^+	1.67	0.60	9.2 ₂	3.2 ₇
Mg^{2+}	0.65	3.08	11.7 ₄	5.7 ₉
Ca^{2+}	0.94	2.13	11.7 ₇	5.8 ₂
Sr^{2+}	1.10	1.82	11.8 ₄	5.8 ₉
Ba^{2+}	1.29	1.55	11.9 ₀	5.9 ₅

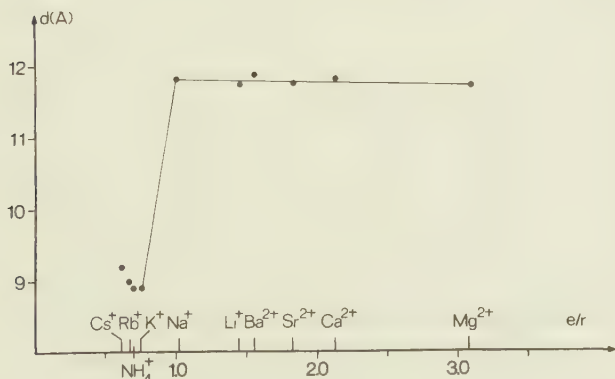


Abb. 4 $A_x(H_2O)_yNbS_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Ladung/Radius-Verhältnis e/r des Kations A

Tab. 18 $A_x(H_2O)_yTiS_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Kation A

Kation A	Ionen- radius r (Å)	Ladung/ Radius e/r	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{TiS_2}$
Li^+	0.68	1.47	11.1 ₅	5.4 ₅
Na^+	0.98	1.02	11.5 ₁	5.8 ₁
K^+	1.33	0.75	8.8 ₂	3.1 ₂
NH_4^+	1.43	0.70	8.8 ₃	3.1 ₃
Rb^+	1.48	0.68	8.8 ₀	3.1 ₀
Cs^+	1.67	0.60	9.2 ₁	3.5 ₁
Mg^{2+}	0.65	3.08	11.9 ₄	6.2 ₄
Ca^{2+}	0.94	2.13	11.6 ₈	5.9 ₈
Sr^{2+}	1.10	1.82	11.7 ₃	6.0 ₃
Ba^{2+}	1.29	1.55	11.8 ₁	6.1 ₁

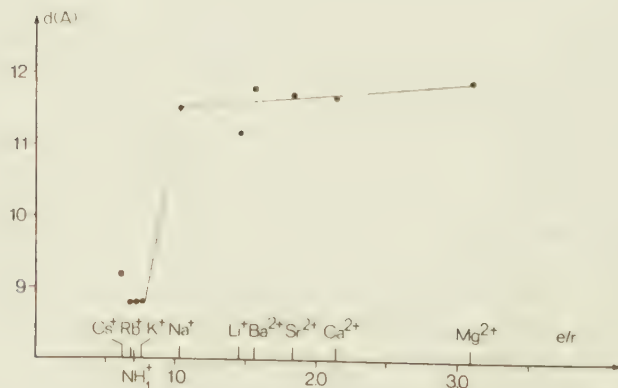


Abb. 5 $A_x(H_2O)_yTiS_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Ladung/Radius-Verhältnis e/r des Kations A

Tab. 19 $A_x(H_2O)_yTaS_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Kation A

Kation A	Ionen- radius r (Å)	Ladung/ Radius e/r	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{TaS_2}$
Li ⁺	0.68	1.47	11.9 ₅	5.9 ₀
Na ⁺	0.98	1.02	11.9 ₁	5.8 ₆
K ⁺	1.33	0.75	8.9 ₇	2.9 ₂
NH ₄ ⁺	1.43	0.70	8.9 ₇	2.9 ₂
Rb ⁺	1.48	0.68	8.9 ₉	2.9 ₄
Tl ⁺	1.51	0.66	9.1	3.0 ₅
Cs ⁺	1.67	0.60	9.2 ₀	3.1 ₅
Mg ²⁺	0.65	3.08	11.9 ₈	5.9 ₃
Ca ²⁺	0.94	2.13	11.8 ₈	5.8 ₃
Sr ²⁺	1.10	1.82	11.9 ₅	5.9 ₀
Ba ²⁺	1.29	1.55	11.9 ₉	5.9 ₄
Al ³⁺	0.45	4.44	15.7 ₉ 11.5 ₉	9.7 ₄ 5.4 ₅

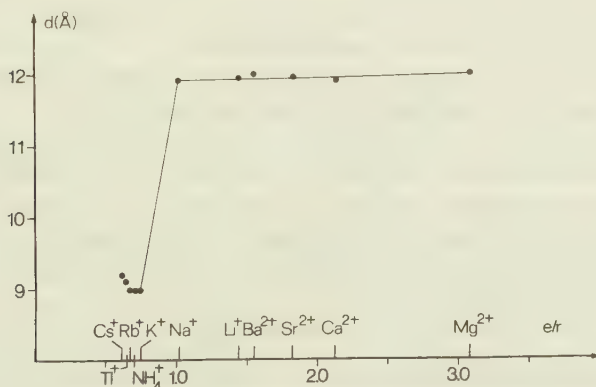


Abb. 6 $A_x(H_2O)_yTaS_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Ladung/Radius-Verhältnis e/r des Kations A

In diese Systematik der Alkali- Erdalkalitionen lassen sich auch die 2-wertigen Übergangsmetallionen einzeichnen, die alle ein Ladung Radius-Verhältnis kleiner als drei besitzen und für die Abstände gefunden wurden, die zwei Wasserschichten entsprechen (s. Tab. 26 - 28). Diese Übergangsmetall-derivate der ternären Sulfide wurden durch Ionenaustausch aus der K-Phasen gewonnen (s. Kap. I. 3.2). Ein besonders interessantes Beispiel ist das Cr^{3+} -Ion. Über die kinetisch stabilen hydratisierten Komplexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ lassen sich zwei verschiedene Ladungen des Zentralmetalls erzielen, was in Ladung/Radius-Verhältnissen von 5.5 bzw. 3.3 zum Ausdruck kommt. Im ersten Fall führt dies nach dem Eintauch zu einer Schichtaufweitung von 9 - 10 Å und damit zur Ausbildung dreier Wasserschichten, während der 2. Komplex - wie nach dem e/r-Wert zu erwarten ist - nur bimolekulare Schichten stabilisiert (s. Tab. 28).

Für andere höher geladene Ionen, z. B. Al^{3+} , La^{3+} (s. Tab. 19 und Tab. 28) läßt sich keine so einfache Beziehung für die gefundenen Schichtabstände aufstellen. Dies mag davon herrühren, daß die Hydratkomplexe dieser Ionen in neutralem wässrigem Milieu nicht stabil sind, sondern aufgrund ihrer Acidität Protonen abgeben und zum Teil polymerisieren und damit Komplexionen entstehen, bei denen weder die Größe noch die Ladung einfach charakterisierbar sind.

Neben dem Einfluß der Kationen auf die Hydratstruktur spielt der Einfluß der negativen Ladungsdichte (LD) §) der Schichten im untersuchten Bereich und die Konzentration der Elektrolytlösungen nur eine geringe Rolle (s. Tab. 20).

Signifikant wirkt sich jedoch der Wasserdampfpartialdruck über

§) Die Ladungsdichte ist umgekehrt proportional zu der Fläche LF einer Metallsulfidschicht, über die sich eine negative Ladungseinheit verteilt. Diese Fläche sei folgendermaßen definiert:

$$\text{LF} = \text{Basisfläche der Elementarzelle} \cdot 2 / x$$

Der Faktor 2 ruht daher, daß eine Metallsulfidschicht in der Blättchenebene durch 2 Flächen begrenzt ist.

x = Stöchiometrie der Verbindung

Tab. 20 $A_x(H_2O)_yMS_2$: Schichtabstand in Abhängigkeit von Ladungsdichte und Elektrolytkonzentration

a) Ladungsdichte

ternäre Phase	Ladungsfläche LF $\text{\AA}^2/e$	Schichtabstand $d (\text{\AA})$	Schichtaufweitung $\Delta d (\text{\AA})$
$A_x(H_2O)_yNbS_2$	38.9	11.8 ₄	5.8 ₄₉
$A_x(H_2O)_yTiS_2$	44.4	11.5 ₁	5.8 ₁
$A_x(H_2O)_yTaS_2$	56.7	11.9 ₁	5.8 ₆

b) Elektrolytkonzentration (Beispiel $Na_x(H_2O)_yTaS_2$)

$c_{\text{Elektrolyt}}$ mol/l	Schichtabstand $d (\text{\AA})$	Schichtaufweitung $\Delta d (\text{\AA})$
0	11.9 ₆	5.9 ₁
0.1	11.8 ₆	5.8 ₁
1	11.8 ₆	5.8 ₁
2	11.8 ₆	5.8 ₁
4	11.7 ₉	5.7 ₄

den hydratisierten Phasen $A_x(H_2O)_yMS_2$ aus. Dies wird besonders deutlich bei Substanzen, die zwei Wasserschichten enthalten. Eine feuchte Na-Probe verliert in einem Raum innerhalb einer halben Stunde soviel Wasser, daß nur noch eine monomolekulare Schicht erhalten bleibt. Beim Versetzen mit Wasser wird augenblicklich wieder eine bimolekulare Wasserschicht ausgebildet. Man kann diesen reversiblen Prozeß am Diffraktometer verfolgen, an der gegenläufigen Intensitätszu- bzw. -abnahme der 00l-Interferenzen der teilweise bzw. vollhydratisierten Probe. Um diesem Einfluß besser nachzugehen, wurden Proben der Metalleinlagerungsverbindungen fein zermahlen, in Markröhrchen abgefüllt und in Exsikkatoren aufbewahrt, in denen über verschiedenen konzen-

trierter Schwefelsäure jeweils ein definierter Wasserdampfpartialdruck eingestellt war. Der Partialdruck ist von dem in Gewichts-% tabellierten Anteil der Schwefelsäure in einer Mischung mit Wasser abhängig. Da es leichter ist, ganzzahlige Volumina von Wasser und Schwefelsäure zu mischen, wurde jeweils aus den Volumenverhältnissen der %-Gehalt errechnet und über die graphische Darstellung in Abb. 7 der zugehörige Dampfdruckwert ermittelt⁶⁸⁾. Zur Gleichgewichtseinstellung ließ man die Proben ca. 4 Wochen in den Exsikkatoren. Nach der Entnahme wurden die Markkronröhrchen sofort abgeschmolzen, um eine neue Gleichgewichtsveränderung an Luft auszuschließen. Auf diese Weise wurden die Na-Phasen des TaS_2 , NbS_2 und TiS_2 und beim TaS_2 -System auch alle anderen Alkali- sowie Erdalkalikationen untersucht.

Für die Metalle K, Rb, Cs ergab sich nur für das K eine stetige Abnahme des Schichtabstandes mit kleiner werdendem Partialdruck von 9.1 Å auf 8.8 Å. Bei den anderen beiden Kationen schwanken die Schichtabstände nur um einen Mittelwert und lassen keinen Trend erkennen.

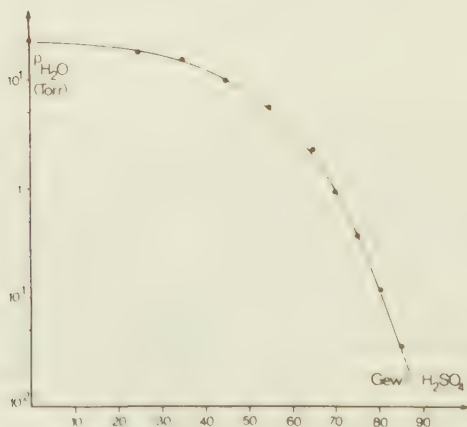


Abb. 7 Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdruckes vom %-Gehalt der Schwefelsäure

Bei den Na-Phasen beobachtet man bei hohen Partialdruckwerten zwei Wasserschichten. Wenn der Partialdruck sinkt, nimmt der Schichtabstand zunächst nur geringfügig ab bis bei einem Schwellenwert von 9 - 10 Torr ein sprunghafter Übergang zur Monohydratschicht erfolgt. Dann ändert sich der Schichtabstand wieder nur geringfügig mit abnehmendem Druck; bei sehr geringen Partialdrücken (5×10^{-3} Torr) treten nicht deutbare Abstände auf. Dieser hier geschilderte Sachverhalt ist in Abb. 8 dargestellt. Der Übergang von der Mono- zur Dihydratschicht liegt bei allen drei Systemen ziemlich an derselben Stelle. Dies bedeutet, daß im Rahmen der Fehlergrenze dieser Methode weder die Schichtladungsdichte (= Kationendichte) zwischen $MS_2^{0.3-}$ und $MS_2^{0.5-}$ noch das Übergangsmetallkation die Hydratation wesentlich beeinflussen.

Bei den Erdalkaliphasen kann man nebeneinander die Abstands-
werte für die vollhydratisierte ternäre Phase $A_x(H_2O)_yTaS_2$ und
die Zwischenstufe $A_x(H_2O)_y [TaS_2]_2$ (18-Å-Phase) beobachten.
Die gewöhnliche Phase erfährt über den ganzen Partialdruckbe-
reich bei den verschiedenen Erdalkaliphasen keine Veränderung;
innerhalb der Fehlergrenze schwankt der Wert um 11.9 Å. Für
die 18-Å-Phase hingegen findet man in Abhängigkeit vom Kation
ein verschiedenes Verhalten. Die Ca- und Mg-Phasen verändern
ihren Wert nicht, bei der Sr- und Ba-Phase tritt eine sprunghafte
Abnahme auf ca. 14.5 Å ein bei Partialdruckwerten von
 2×10^{-2} bzw. 2×10^{-1} Torr (s. Abb. 9).

Um eine vollständige Dehydratation zu erreichen, muß man die
wasserhaltigen Präparate bei 100 - 140° C im Hochvakuum aus-
heizen. Diese Versuche sind hauptsächlich am Ta-System ausge-
führt worden; die Ergebnisse sind in Tab. 21 wiedergegeben.
Die erhaltenen 001-Werte lassen sich bei den großen Alkalika-
tionen mit den Werten vollständig wasserfreier Phasen verglei-
chen. Bei der Na-Phase findet man einen 001-Wert von 7.47 Å;
er liegt etwas über demjenigen für die nach OMLOO und JELLINEK
hergestellte wasserfreie Phase (7.27 Å)¹³⁾. Außerdem treten
Reflexe auf, die höheren Schichtabständen entsprechen. Bei ei-
nem Versuch der Rehydratisierung verschwinden diese Reflexe

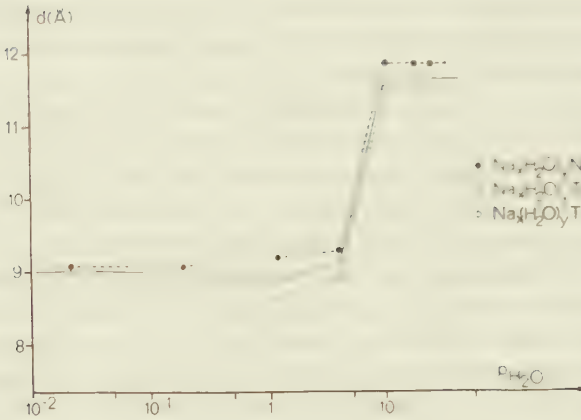


Abb. 8 $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MS}_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck
 $M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta}$

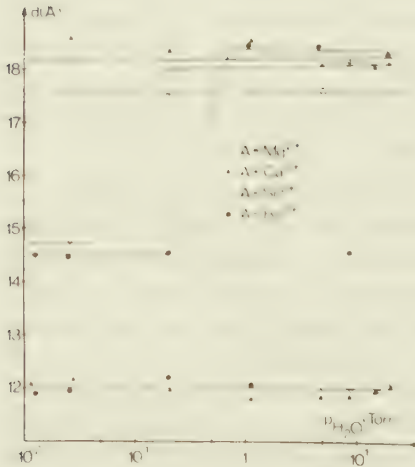


Abb. 9 $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck bei den Erdalkalikationen A

Tab. 21 $A_x(H_2O)_yTaS_2$: Schichtabstände nach der Dehydratation
über $CaCl_2$ und im HV bei $60^\circ C$

Kation	Schichtabstände d (Å)		
	über $CaCl_2$	im HV	
Li^+	11.9 17.6	6.1 18.0	
Na^+	-	7.5	
Rb^+	9.1	8.4	
Cs^+	9.3	8.8	
Ca^{2+}	11.9	9.0	12.0
Sr^{2+}	-	8.0	14.2
Ba^{2+}	-	6.1	8.9

nicht mehr. Dies bedeutet, daß der Dehydratationsvorgang von irreversiblen Prozessen begleitet wird. Die Erdalkaliverbindungen verhalten sich bei der Dehydratisierung in einer nicht deutbaren Weise. In allen untersuchten Fällen führt die Entwässerung zu einer drastischen Verbreiterung der 00l-Reflexe und zu einem Verschwinden der höher indizierten Linien; dabei zeigt sich eine Aufhebung der Integralität der 00l-Reflexe und ein gänzlich Verschwinden der hkl-Reflexe. Alles deutet auf eine starke Störung der Gitterordnung hin. Am Beispiel des Na-Präparates konnte gezeigt werden, daß bei erneuter Hydratation diese Störung wieder beseitigt wird, abgesehen von dem Teil der Probe, der irreversibel verändert war.

Das oben beschriebene Reaktionsverhalten weist eine Reihe von Parallelen zu ähnlichen Vorgängen bei den Schichtsilikaten auf. Dies berechtigt dazu, bei der Diskussion der Hydratation Vorstellungen, die bei den sehr umfassend untersuchten Silikaten gewonnen wurden, auf die Sulfide zu übertragen. Dabei müssen aber die Unterschiede in der Struktur der Polyanionen und in den Bindungsverhältnissen bei den beiden Systemen mit

in die Betrachtung einbezogen werden.

Bei den Sulfiden kann man die inneren Oberflächen der MS_2 -Schichten als weitgehend glatte Ebenen betrachten, während sie bei den austauschfähigen Silikaten aus SiO_4 -Tetraedernetzen aufgebaut sind, die relativ große Anionenlücken enthalten. Infolgedessen sitzen die Kationen bei den nichthydratisierten ternären Sulfiden ziemlich genau in der Mitte zwischen den Schichten, wohingegen sie bei den Silikaten je nach Größe mehr oder weniger stark in die Löcher eintauchen können. Dadurch sind die Kationen in den Sulfidphasen viel leichter der Hydratation zugänglich und aufgrund der nahezu ebenen Oberflächen muß sich schon die Ausbildung von kleinen Hydratkomplexen mit dem vollen Durchmesser des Wassermoleküls auf den Schichtabstand auswirken. In den Silikaten hingegen können auch Wassermoleküle in die vorhandenen Lücken eintauchen. Mit dieser Tatsache läßt sich erklären, warum die Schichtabstände verschiedener Hydratstufen bei den Sulfiden viel scharfer ausgebildet sind als bei den Silikaten, bei denen die auftretenden Abstände auf eine größere Zahl von Anordnungsmöglichkeiten der Hydrathülle hinweist.

Bei den Silikaten können Wassermoleküle nicht nur durch Dipolkräfte auf die Schichtoberfläche hin ausgerichtet sein, sondern auch die OH-Gruppen des Wassers treten durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in starke Wechselwirkung zu den Sauerstoffoberflächen. Das führt dazu, daß die Struktur der Schichtoberfläche auf eine monomolekulare Wasserschicht übertragen werden kann, die wie die Silikatoberfläche aus einem Sechsecknetz aufgebaut ist. Beide Schichten sind dann kommensurabel und werden durch H-Brücken jedes zweiten Wassermoleküls untereinander zusammengehalten.

In den Sulfiden ist die Möglichkeit zur Ausbildung von H-Brücken vernachlässigbar, weil Brücken O-H...S um eine Größenordnung schwächer sind als O-H...O-Brücken. Auch in der Kristallchemie gibt es keine Beispiele für Bindungen dieses Typs ⁶⁹⁾. Zu dem sind die Gitterperiodizitäten der Sulfidoberflächen stark verschieden von der Periodizität, die Modelle von zwei-

dimensionalen Wasserschichten aufweisen. Aus diesen Gesichtspunkten wird klar, daß bei den Sulfiden die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung einer mit den Schwefelatomen der Schichtoberfläche korrespondierenden Anordnung der Wassermoleküle wie bei den Silikaten stark verringert ist.

Wenn man die Kationen mit in die Betrachtungen einbezieht, dann spielt schon bei den Silikaten die Schichtsolvatation nur eine untergeordnete Rolle, wie durch IR-Messungen von FRIPIAT ⁷⁰⁾, FARMER und RUSSELL ⁷¹⁾ belegt wird. Durch das Wegfallen der Wasserstoffbrückenbindungen dürfte dieser Effekt bei den Sulfiden noch verstärkt sein, so daß auch aus diesem Grunde die Schichtsolvatation im Falle des Wassers sicher zu vernachlässigen ist.

Von dieser Basis aus ist eine Deutung der isothermen Hydratation über einen großen Partialdruckbereich hinweg möglich. Bei der ersten sprunghaften Schichtaufweitung auf 3 Å werden offenbar zunächst diskrete Hydratkomplexe ausgebildet, deren Größe vom Radius und der Hydratationsneigung des Kations abhängt. Über einen großen Partialdruckbereich ändert sich der Schichtabstand nur sehr wenig. In diesem Intervall werden die Zwischenräume mit zusätzlichen Wassermolekülen besetzt bis die monomolekulare Lage voll aufgefüllt ist. Dann erfolgt bei einem kritischen Wasserdampfpartialdruck unter sprunghafter Aufweitung um weitere 3 Å die Ausbildung einer zweiten Wasserschicht. Dies ist verbunden mit einer Vergrößerung der primären Hydratkomplexe. Bei der anschließenden nur langsamen Steigerung des Schichtabstandes werden wiederum die Lücken in der Hydratschicht aufgefüllt. ⁶⁸⁾

Die Hydratkomplexe der Zwischenschichtkationen können eine beträchtliche Stabilität besitzen, die umso größer ist, je größer die Hydratationsenergie wird. So belegt MACKENZIE ⁷²⁾ bei den Silikaten, daß z. B. Magnesium sein Hydratwasser noch festhält, wenn schon der Abbau der Hydroxylgruppen der Schichten eingesetzt hat. Demzufolge dürften bei den oben geschilderten Dehydratationsversuchen der Erdalkaliderivate um die Kationen statistisch noch Hydratwassermoleküle im Kristallinneren verblieben

ben sein, die zu einer Verbiegung der elastischen Sulfidschichten führen. Diese Verbiegung trägt sicherlich zu einer Störung des geordneten Kristallaufbaus bei und könnte so die beobachtete Veränderung der Röntgenaufnahmen erklären.

2.2 Solvation

An Stelle von Wasser lassen sich eine ganze Reihe anderer polarer Moleküle in den Schichtzwischenraum einlagern. Wenn man nun annimmt, daß wie bei Wasser bei den meisten der hier untersuchten Lösungsmittel die Solvation der Schichten eine vernachlässigbare Rolle spielt, dann sind die organischen Solvatkomplexe energetisch zusätzlich benachteiligt gegenüber den hydratisierten Phasen, weil die Solvationsenergien der Kationen sicher geringer sind als die Hydratationsenergien. Diese geringere Stabilität der Organosolvatkomplexe drückt sich in zwei experimentellen Beobachtungen sehr gut aus:

- a) Während bei der Solvation mit Wasser bei den drei Systemen Na_xNbS_2 , Na_xTiS_2 und Na_xTaS_2 die unterschiedliche Ladungsdichte keinen nennenswerten Einfluß auf die Schichtaufweitung der vollhydratisierten Phasen ausübt, werden in die Nb-Phasen, die von den untersuchten Beispielen die höchste Ladungsdichte besitzen, im Gegensatz zu den niedriger geladenen Ti- und Ta-Phasen, keine ein- oder mehrwertigen Alkohole mehr eingelagert.
- b) Wenn man auf $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ ($d \approx 12 \text{ \AA}$) ein Gemisch von H_2O /NMF (NMF soll im weiteren Text als Abkürzung für N-Methylformamid verwendet werden) in verschiedenen Volumenverhältnissen einwirken läßt, dann beobachtet man bei einem Verhältnis von H_2O /NMF von 80/20 eine Absenkung des Schichtabstandes auf $9.7 - 9.9 \text{ \AA}$. Dieser Abstand bleibt auch noch bei einem Verhältnis von 1/99 erhalten. Der Schichtabstand von $d \approx 19 \text{ \AA}$, den man ausgehend von einer trockenen hydratisierten Phase erhält, wird unter den genannten Bedingungen überhaupt nicht

erreicht. Auch dann, wenn man umgekehrt von einer Phase $\text{Na}_x(\text{NMF})_y\text{TaS}_2$ §) ausgeht und diese mit Gemischen von wechselndem $\text{NMF}/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis versetzt, erhält man dasselbe Ergebnis. Daraus folgt, daß bereits wenig Wasser die Solvatstruktur in Organosolvatkomplexen zerstören kann.

Bei allen bisherigen Solvatationsversuchen wurde von hydratisierten Proben ausgegangen. Ob absolut wasserfreie Phasen A_xMS_2 auch organische Solvensmoleküle aufnehmen können, muß deshalb weiterhin offenbleiben. Es ist aber nicht auszuschließen, daß Wasser für die Aufnahme organischer Solventien zugegen sein muß, weil die Energie des Solvatationsvorganges allein nicht ausreicht, um die Arbeit für die Schichtaufweitung zu kompensieren. In einem solchen Fall würde die Ausbildung von diskreten Hydratkomplexen die erste Schichtaufweitung bewirken. Dadurch wird dann der effektive Radius der Ionen vergrößert und damit die elektrostatische Anziehung zwischen den Sulfidschichten und den Kationen verringert ⁶²⁾. Für eine weitere Änderung des Schichtabstandes ist dann die aufzubringende Energie vermindert und kann durch die zusätzliche Solvatationsenergie der Kationen bei der Einlagerung organischer Lösungsmittel aufgebracht werden. Für eine solche "Schlepperfunktion" des Wassers spricht die Beobachtung an Silikaten, daß die Einlagerung in Gegenwart von Wasser beschleunigt wird ⁶²⁾.

Die untersuchten Lösungsmittel besitzen alle unterschiedliche Fähigkeit als Elektronenpaardonatoren (EPD) zu wirken. Es läßt sich jedoch keine direkte Beziehung zwischen den gefundenen Schichtabständen und den physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen wie Dielektrizitätskonstante (DK) oder Dipolmoment finden. Auch die Donizitätswerte von GUTMANN ⁷³⁾, mit denen man das EPD-Vermögen am besten erfassen kann, erlauben es nicht, einen Zusammenhang herzustellen. Die Molekülgeometrie, der pro Ladung zur Verfügung stehende innerkristalline Raum und in

§) Diese Phase wurde gewonnen durch Weglösen des Salzes nach der Reaktion in der Schmelze mit NMF. Der beobachtete Schichtabstand dieser Phase von 18.6 Å stimmt gut überein mit demjenigen, den man für dieselbe Phase ausgehend von der wasserhaltigen Phase erhält ($d = 18.9 \text{ Å}$).

einigen Fällen auch irreversible chemische Wechselwirkungen mit den Metallsulfidschichten scheinen einen größeren Einfluss auszuüben.

Für eine Diskussion der Einzelergebnisse ist eine Unterteilung der Lösungsmittel nach funktionellen Gruppen sinnvoll.

Die untersuchten Phosphorverbindungen führen mit einer Ausnahme zu Schichtaufweitungen von ca. 7 - 10 Å; die Werte der Schichtabstände und der Schichtaufweitungen sind für die drei untersuchten Systeme in Tab. 22 zusammengefaßt. Diese Werte lassen sich nicht mit einer einfachen Anordnung der Moleküle im Schichtzwischenraum in Einklang bringen. Da es außerdem bislang bei den Silikaten nur wenig Vergleichsliteratur gibt, ist es schwer, diese Ergebnisse zu beurteilen.

Bei Alkoholen und Diglyme machen sich, wie schon erwähnt, kleine Unterschiede in der Ladungsdichte bemerkbar. Infolgedessen lagert Na_xNbS_2 mit der höchsten Ladungsdichte nur den Äther (Diglyme) und den polyfunktionellen Alkohol Polyäthylenglykol ein, also die Spezies mit der höchsten EPD-Kapazität. Das Na_xTiS_2 mit einer geringfügig größeren Ladungsdichte vermag zusätzlich zu den ersten beiden noch Glycerin und Glykol aufzunehmen, während die Ta-Phase mit der niedrigsten Ladungsdichte alle erwähnten Alkohole einzulagern vermag (s. Tab. 22). Wie aus Tab. 22 hervorgeht, betragen die Werte der Schichtaufweitung entweder 4 - 8 Å, bei $\text{Na}_x(\text{Butandiol-2,3})_y\text{TaS}_2$ sogar 12 Å. Da nun eine all-trans Kohlenstoffkette als ein Quader mit den Kantenlängen der Grundfläche von 3.8 - 4.1 Å aufgefaßt werden kann, entsprechen die obigen Werte Einfach-, Doppel- und - im Falle der speziellen Ta-Verbindung - Dreifachschichten flachliegender Alkoholmoleküle. Diese Deutung stimmt gut überein mit den Ergebnissen der sehr umfassenden Untersuchungen über die Alkoholeinlagerungen bei Silikaten ⁶²⁾.

Die Einlagerungsderivate der Carbonsäureamide und des DMSO weisen alle Schichtabstände über 16 Å auf (s. Tab. 22). Die bei den Na-Präparaten der drei Sulfidsysteme gefundenen Schichtaufweitungen schwanken um maximal 0.3 Å. Diese Variation ist jedoch nicht mit der unterschiedlichen Ladungsdichte oder einem

Tab. 22 $\text{Na}_x(\text{Solv})_y\text{MS}_2$: Schichtabstände verschiedener Solvatphasen

Solvens	M = Nb		M = Ti		M = Ta	
	LF = 38.9 Å ² /e d (Å)	d (Å)	LF = 44.4 Å ² /e d (Å)	d (Å)	LF = 56.7 Å ² /e d (Å)	d (Å)
Äthanol	-	-	9.8 ₀	4.1 ₀	10.0 ₄	3.9 ₉
Glykol	-	-	13.9 ₇	8.2 ₇	14.4 ₂	8.3 ₇
Glycerin	-	-	13.9 ₀	8.2 ₀	14.4 ₂	8.3 ₇
Diglyme	14.6 ₉	8.7 ₄	14.3 ₉	8.6 ₉	14.5 ₃	8.4 ₈
Polyäthylen- glykol	14.4 ₅	8.5 ₀	14.2 ₆	8.5 ₆	14.6 ₅	8.6 ₀
Butandiol-2,3	-	-	-	-	18.3 ₃	12.2 ₈
Phosphorsäure- methylester	13.6 ₁	7.6 ₆	13.3 ₆	7.6 ₆	13.6 ₅	7.6 ₀
HMPT	9.9 ₄	3.9 ₉	18.8 ₂	13.1 ₂	14.9 ₇	8.9 ₂
Tri-n-Butyl- phosphinoxid	-	-	15.1 ₈	9.4 ₈	15.4 ₄	9.3 ₉
Formamid	16.3 ₇	10.4 ₂	16.0 ₃	11.3 ₃	16.3 ₅	10.3 ₀
N-Methyl- formamid	19.2 ₇ 15.1 ₂	13.3 ₂ 9.1 ₇			18.9 ₁	12.8 ₆
N-Methyl- acetamid	-	-	-	-	16.6 ₉	10.6 ₄
N,N-Dimethyl- formamid	17.2 ₁	11.2 ₆	17.0 ₂	11.3 ₂	17.1 ₀	11.0 ₅
DMSO	16.8 ₂ 17.1 ₃	10.8 ₇ 11.1 ₈	16.8 ₃ 18.9 ₆	11.1 ₃ 13.2 ₆	18.6 ₃	12.5 ₈

anderen Parameter in Verbindung zu bringen, da sie keinen einheitlichen Trend erkennen läßt. Wenn man die eingelagerten Moleküle annähernd als starre Blöcke der Abmessungen $4 \times 5 \times 5 \text{ \AA}$ auffaßt, dann lassen sich die beobachteten Werte der Aufweitung nur grob mit ganzzahligen Mehrfachlagen der Moleküle erklären. Am besten gelingt dies noch bei den NMF-Einlagerungen.

Am Beispiel des DMF wurde für alle drei Systeme A_xTiS_2 , A_xNbS_2 und A_xTaS_2 die Abhängigkeit des Schichtabstandes von Ladung und Radius des Zwischenschichtkations untersucht (s. Tab. 23). Mit Ausnahme des Magnesiums findet man für alle Alkali- und Erdalkaliphasen, die in wässrigem Milieu zwei Wasserschichten ausbilden, unabhängig vom Metallsulfid Abstände von $16.5 - 17 \text{ \AA}$. Für Mg mit der zu erwartenden höchsten Solvatationsenergie beobachtet man sogar Werte über $19 \text{ \AA}$. Bei den großen Alkalikationen setzt eine starke Differenzierung ein. Die Cs-Verbindungen solvatisieren praktisch nicht mehr. Die Rb-Phasen zeigen Werte von $11.7 - 11.9$ und $9.5 \text{ \AA}$, die K-Phasen von $11.4 - 11.9 \text{ \AA}$, bei K_xTiS_2 tritt ein zusätzlicher Abstand von $17 \text{ \AA}$ auf.

Tab. 23 $A_x(DMF)_yMS_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Kation A

Kation A	$A_x(DMF)_yNbS_2$ Schichtab- stand d ($\text{\AA}$)	$A_x(DMF)_yTiS_2$ Schichtab- stand d ($\text{\AA}$)	$A_x(DMF)_yTaS_2$ Schichtab- stand d ($\text{\AA}$)
Li ⁺	17.0 ₉	16.5 ₈	17.1 ₀
Na ⁺	17.2 ₁	17.0 ₅	17.1 ₇
K ⁺	11.8 ₁	17.1 ₃ 11.4 ₈	11.8 ₉
Rb ⁺	11.6 ₉	11.8 ₇ 9.5 ₆	11.9 ₇ 9.6 ₃
Cs ⁺	9.4 ₈	9.3 ₉	10.9 ₂ 9.3 ₅
Mg ²⁺	19.4 ₄	19.2 ₇	16.9 ₃
Ca ²⁺	17.3 ₉	16.7 ₃	17.3 ₈
Sr ²⁺	17.2 ₂	16.9 ₇	17.3 ₇
Ba ²⁺	15.1 ₁	16.8 ₅	16.8 ₅

Bei der Solvatation mit NMF wirkt sich in der Reihe der Alkali-einlagerungsverbindungen das Kation nur geringfügig modifizierend auf den Schichtabstand aus, wie am Beispiel des Ta-Systems gezeigt werden konnte (s. Tab. 24). Die beobachteten Werte liegen alle in dem Bereich von 17 - 19 Å.

Für die Alkaliphasen des Ta-Systems findet man die Schichtabstände der DMSO-Solvatkomplexe in Tab. 24 zusammengestellt. Im Gegensatz zum NMF-Derivat des Cs_xTaS_2 findet man für das DMSO-Derivat nur einen Abstand von 13.7 Å.

Der Unterschied zwischen NMF und DMF bzw. DMSO bei der Cs-Verbindung läßt sich im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückführen, die sich möglicherweise additiv auf die Höhe des Schichtabstandes auswirken. Einmal dürfte der große Unterschied in den DK-Werten (NMF 170, DMF 36, DMSO 45) einen Einfluß auf die Solvatationsenergien ausüben, und dies müßte sich gerade bei dem schlecht solvatisierbaren Caesium besonders nachhaltig auswirken. Zum anderen hat NMF als einziges der in Kap. D. 2 genannten Solvatmoleküle die Möglichkeit, über Wasserstoffbrücken eine Bindung zu den Sulfidschichten einzugehen. N-H...S-Brücken sind wesentlich stärker als man lange Zeit annahm, wie Strukturuntersuchungen einer Reihe organischer Kristalle zeigten^{69,74}). Ein experimenteller Hinweis auf die Schichtsolvatation durch NMF bei den Sulfiden stammt aus den Beobachtungen, daß auch die neutralen Wirtsgitter mit NMF Einlagerungsverbindungen bilden⁷⁵).

Die kleinen Differenzen in der DK und der Gutmannschen Donizität reichen nicht aus, die Abweichung zwischen DMF und DMSO zu erklären. Für das reaktionsfähige DMSO ist jedoch noch in Betracht zu ziehen, daß es die Möglichkeit hat, mit dem Tantal in chemische Wechselwirkung zu treten. Es ist z. B. möglich, daß DMSO als Oxydationsmittel wirkt und damit zur Reduzierung der Schichtladung beiträgt. Die Oxydationswirkung und die Fähigkeit des DMSO mit Tantalverbindungen Säure-Basekomplexe zu bilden, sind in der Literatur beschrieben⁷⁶).

Tab. 24 $A_x(\text{Solv})_y\text{TaS}_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Kation A
Solv = NMF, DMSO

Kation A	NMF	DMSO
	Schichtabstand d (Å)	Schichtabstand d (Å)
Na^+	18.9 ₁	18.6 ₃
K^+	17.3	17.1 ₂
Rb^+	17.4	-
Cs^+	17.5	13.6 ₅

2.3 Kolloide Phasen

Im Gegensatz zu vielen niedrig geladenen austauschfähigen Schichtsilikaten beobachtet man auch nach längerer Dialyse in destilliertem Wasser bei den Sulfiden nie eine Schichtaufweitung über die zweite Hydratstufe hinaus oder die Bildung einer kolloiden Lösung von isolierten Schichten. Der Grund dafür kann entweder in einer zu hohen Ladungsdichte oder in der geringen Hydratationsenergie der Schichten liegen.

In dem organischen Solvens NMF quillt Na_xTaS_2 jedoch bereits beim Versetzen mit diesem Lösungsmittel und leichtem Schütteln unter Bildung einer tiefblauen kolloiden Lösung, während das nahezu gleich hochgeladene Na_xNbS_2 und das Na_xTaS_2 , das eine wesentlich niedrigere Schichtladungsdichte besitzt, auch durch mechanische Beanspruchung nicht in den kolloiden Zustand überführbar sind. Zum Vergleich wurden die drei Präparate unter gleichen Bedingungen gemahlen und für das Experiment jeweils dieselbe Teilchengrößenfraktion verwendet. Auch dadurch änderte sich an dem Ergebnis nichts. Nachdem Ladungsdichte und Teil-

chengrößenverteilung keine ausreichende Erklärungsmöglichkeit bieten, kann nur in der verschiedenen Stapelordnung und Koordination des Übergangsmetallions die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens zu sehen sein. Na_xNbS_2 und Na_xTaS_2 besitzen auch nach Einlagerung und Solvatation eine Ordnung, die den 2H-Modifikationen der binären Sulfide entspricht. Aus den theoretischen Vorstellungen über die Ausbildung von Stapelvarianten (Polytypie) geht hervor, daß dafür Fernordnungskräfte verantwortlich sein müssen ⁷⁷⁾. Diese zusätzlichen Ordnungskräfte könnten für die Verhinderung der Bildung kolloider Lösungen verantwortlich sein. Einen Hinweis darauf gibt WALKER, der bei Vermikuliten feststellt, daß sie aufgrund ihrer erhöhten Stapelordnung nicht so leicht einlagern wie andere Silikate ⁷⁸⁾.

Das aus Na_xTiS_2 gebildete Kolloid ist in seinen Eigenschaften identisch mit einem anderen Kolloid, das aus TiS_2 durch Umsetzung mit Ammoniak und anschließender Behandlung mit NMF erhalten wurde. Da das letztere gründlicher untersucht ist, seien die Ergebnisse kolloidchemischer Untersuchungen an diesem Beispiel geschildert.

Das Kolloid besitzt eine tiefblaue Färbung, die einem Absorptionsmaximum im sichtbaren Spektrum bei 580 nm entspricht. Bei diesem Maximum ist das Beersche Gesetz in dem Konzentrationsbereich von 1/500 bis 1/10 der Kolloidstammlösung erfüllt, wie in Abb. 10 dargestellt ist.

In einem Elektrophoreseversuch ⁷⁹⁾, der in seinem Aufbau und dem gewonnenen Ergebnis schematisch in Abb. 11 wiedergegeben ist, zeigten die Kolloide einen negativen Ladungssinn. Daraus kann man schließen, daß es sich bei den kolloiden Lösungen des Ti-Systems um ein elektrokritisches (lyophobes) Kolloid handelt, dessen Stabilität durch die Elektrolytkonzentration und die DK des Lösungsmittels bestimmt wird. Bei einem geladenen Kolloid wird durch Elektrolytzusatz die Stabilität verringert, wobei immer das dem Kolloid entgegengesetzt geladene Ion den Haupteinfluß trägt und die zur Zerstörung (Flockung) des Kolloids notwendige Konzentration dieses Ions mit seiner Wertigkeit ab-

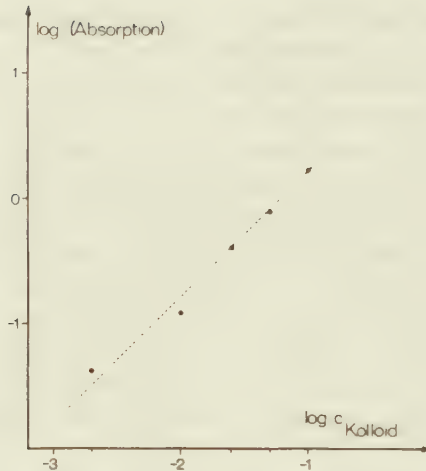


Abb. 10 TiS_2/NMF -Kolloid: Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration

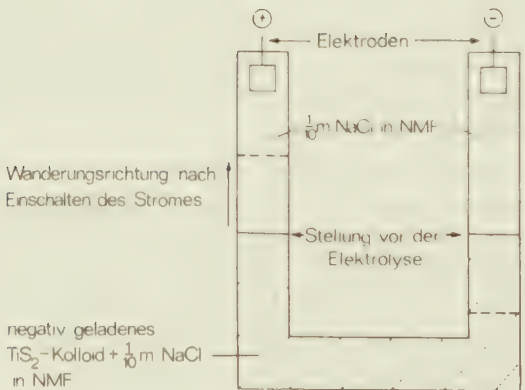


Abb. 11 TiS_2/NMF -Kolloid: Schematische Darstellung der Elektrophorese

nimmt (Hardy-Schulz'sche Regel) ⁷⁹⁾. Diese Gesichtspunkte wurden durch Flockungsversuche ermittelt, bei denen Lösungen verschiedenwertiger Kationen (Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+}) in NMF oder NMF-Wassergemischen in verschiedener Konzentration mit dem Kolloid gemischt und die mit der Flockung einhergehende Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit beim Absorptionsmaximum in einem Spektralphotometer gemessen wurde. In einer reinen NMF-Lösung vermag in dem untersuchten Konzentrationsbereich, der nach oben durch die Löslichkeit der Salze in NMF beschränkt ist, nur La^{3+} das Kolloid auszuflocken. Erst in Gemischen $\text{H}_2\text{O}/\text{NMF}$ von 1 : 1 konnten alle Ionen als flockendes Agens wirken. Entsprechend der Hardy-Schulz'schen Regel nahm die Flockungskonzentration mit der zunehmenden Wertigkeit des Kations ab. In dem Unterschied des Flockungsverhaltens in reinem NMF und den NMF/ H_2O -Gemischen wird der Einfluß der DK sichtbar. Eine exakte Erfassung der kritischen Koagulationskonzentration (d. i. diejenige Konzentration bei der gerade noch eine Flockung des Kolloids zu beobachten ist) und eine quantitative Bestimmung des Einflusses der DK - beides Größen, die für eine Überprüfung der Gültigkeit der DLVO-Theorie ⁸⁰⁾ notwendig sind - mußte unterbleiben, da in Gegenwart von Wasser und Luftsauerstoff die Alterung des Kolloids extrem rasch fortschreitet. Innerhalb einiger Stunden kann die Stabilität des Kolloids so verändert sein, daß sich stark verfälschte Meßwerte ergeben.

Abgesehen von der starken Alterung bestätigen die kolloidchemischen Befunde nochmals die Richtigkeit der Vorstellung, daß die hier behandelten Verbindungen aus makroanionischen Metallsulfidschichten aufgebaut sind, die durch Kationen zusammengehalten werden.

3. Kationenaustausch

Die im vorigen Abschnitt besprochene Solvatation erhöht die Beweglichkeit der Kationen im Schichtzwischenraum. Dies ist Voraussetzung für die Platzwechselforgänge beim Ionenaustausch. Da

der Schichtabstand der hydratisierten ternären Phasen von der Art der Kationen im Schichtzwischenraum abhängig ist, kann die Änderung des d -Wertes als röntgenographisch einfach verfolgbares Kriterium für den Ionenaustausch verwendet werden. Alle Versuche wurden deshalb so ausgeführt, daß beim Eintausch eines Kations, das zwei Wasserschichten stabilisiert, von einer Verbindung mit nur einer Hydratstufe ausgegangen wurde und umgekehrt.

Daß diese Abstandsänderungen jedoch nur ein qualitatives Kriterium darstellen und nichts über die Vollständigkeit des Ionenaustausches aussagen, belegt folgender Versuch:

Versetzt man Proben von $\text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ mit Mischlösungen von NaCl und KCl in wechselnden Molverhältnissen, so beobachtet man bei einem Verhältnis von 1 : 1 eine Änderung des Schichtabstandes und damit der Hydratstruktur (s. Abb. 12). Auch eine hohe Selektivität für eine der beiden Kationensorten vorausgesetzt, darf man unter diesen Bedingungen wohl kaum mit vollständigem Ionenaustausch rechnen. Damit besagt dieses Ergebnis, daß bereits ein bestimmter Anteil des einen oder anderen Kations ausreicht, um die Hydratstufen in reversibler Weise zu stabilisieren bzw. zu destabilisieren.

Bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen, die zweckmäßigerweise nach der Natur der Kationen gegliedert werden, wird $\text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ bevorzugt behandelt. Dies hängt zusammen mit der gründlicheren Untersuchung dieses Systems, die durch die ausgeführten Messungen bezüglich der Supraleitfähigkeitseigenschaften angeregt wurden.

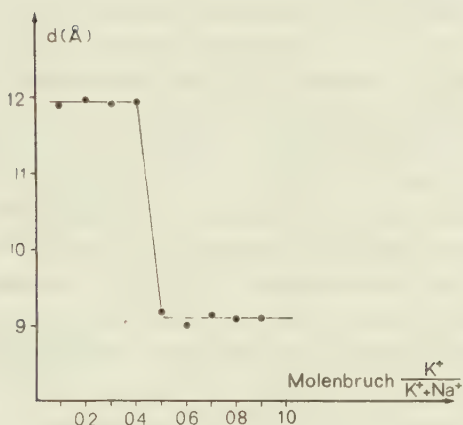


Abb. 12 $(Na, K)_x(H_2O)_yTaS_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom Molenbruch $K^+/Na^+ + K^+$

3.1 Austausch von Alkali- und Erdalkalikationen

Die Geschwindigkeit der Hydratstrukturänderung und als Ursache davon der Ionenaustauschreaktion ist abhängig von der Natur des einzutauschenden Kations. Beim Austausch des Natriums gegen die anderen Alkalikationen in den drei Sulfiden dauert es bis zum völligen Verschwinden der Linien der Ausgangsphase ca. 30 - 60 min, bei den Erdalkalitionen dauert es nur ca. 15 min. Kleinere Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich dabei nicht sichtbar machen. Interessant ist aber, daß ausgehend von der Cs-Phase die vollständige Überführung in die Na-Form offenbar extrem langsam verläuft. Nach ca. 1 h findet man neben der hauptsächlich vorliegenden Cs-Form nur ganz wenig Na-Phase. Auch nach mehrfachem Wechsel der Austauschlösung ändert sich daran nichts mehr. Der umgekehrte Austausch des K^+ gegen Na^+ verläuft hingegen genauso schnell wie der Austausch des Na^+ gegen K^+ . Diese zeitlichen Verschiebungen in Abhängig-

keit vom Kation zeigen eine Abstufung, wie sie für die Selektivität vieler anderer Ionenaustauscher charakteristisch ist ⁸¹⁾. Ein qualitatives Maß für die Parigkeit der Sulfide, bestimmte Kationen festzuhalten, ist die Zahl der vorgenommenen Lösungswechsel, die notwendig ist, um vollständigen Ionenaustausch zu gewährleisten. Die Vollständigkeit des Ionenaustausches wurde festgestellt durch Messung der Supraleitfähigkeit (s. B. 2.4). Danach war es notwendig, um eine reine K- bzw. Rb-Form des TaS_2 ausgehend von der Na-Form zu bekommen, die Lösung mindestens acht bzw. sechs Mal zu wechseln; für die Cs-Form reichten drei Lösungswechsel aus, ebenso für die Erdalkaliphasen. Wenn man diese beiden Informationen zusammennimmt, ergibt sich für die Selektivität der Sulfide folgende Reihe



Diese Reihe steht in Einklang mit dem Selektivitätsverhalten anderer anorganischer und organischer Ionenaustauscher ⁸¹⁾.

Auch der erschwerte Rücktausch des Na gegen Cs kann mit diesem Selektivitätsverhalten leicht erklärt werden: durch die geringe Hydratationsneigung und den besseren Kontakt des Caesiums mit den Sulfidschichten (bedingt durch den großen Ionenradius) wird das Quellungsverhalten des Sulfids merklich verschlechtert; dadurch wird die hohe Selektivität für das Cs-Ion verursacht ⁸¹⁾ und damit auch der erschwerte Rücktausch des Na.

Neben den Alkali- und Erdalkalitionen lassen sich auch andere Kationen von Hauptgruppenelementen in den Schichtzwischenraum eintauschen, wie für Tl^+ , NH_4^+ und Al^{3+} gezeigt wurde (s. Tab. 19). Für die beiden ersteren fügen sich die beobachteten Schichtabstandswerte gut in das Anordnungsschema nach dem Ladung/Radius-Verhältnis (s. D. 2.1) ein.

Anhand der schon erwähnten Phase $\text{Na}_x(\text{NMF})_y\text{TaS}_2$ wurde gezeigt, daß auch in nichtwässrigen Lösungen ein Ionenaustausch möglich ist (s. Tab. 25). Wie in wässrigem Medium wird dabei der Schichtabstand je nach eingelagertem Ion modifiziert. Ein solcher Austausch wird aber auf Lösungsmittel beschränkt sein, bei denen keine wesentliche Ionenpaarbildung bei den Lösungsvorgängen der Salze einsetzt.

Tab. 25 $A_x(NMF)_yTaS_2$: Solvatation und Ionenaustausch in nichtwässrigem Lösungsmittel

Art der Reaktion	Schichtabstand d (Å)	Schichtaufweitung Δd (Å)
Direkte Solvatation der in NaCl einge- betteten ternären Phase $Na_{0.33}TaS_2$	18.5 ₂	12.4 ₇
Ionenaustausch:		
mit KCl/NMF	16.8 ₃	10.7 ₈
mit LiCl/NMF	14.2 ₃	8.1 ₉
mit $CaCl_2$ /NMF	14.7 ₂	8.6 ₇
Solvatation mit DMSO	18.8	12.6 ₅
	16.9 ₅	10.9 ₀

3.2 Austausch von Alkaliionen gegen Übergangsmetallionen und ihre Komplexe

Hinsichtlich der Übergangsmetallionen treten in der Phänomenologie des Ionenaustausches keine Besonderheiten auf, soweit dieselben nicht redoxaktiv sind. Die untersuchten Beispiele gehen aus den Tab. 26 - 27 hervor. Die zweiwertigen Kationen verhalten sich genauso wie die gleichwertigen Erdalkalitionen. Der Austausch verläuft etwa gleich rasch und die gemessenen Schichtabstände entsprechen bei den Niob- und Tantalphasen ebenso zwei Wasserschichten. Aus der Reihe fallen lediglich einige Beispiele bei den Ti-Phasen. Der Grund dafür ist unbekannt.

Der Versuch, Fe^{3+} in die Sulfide einzutauschen, schlug fehl, da in allen drei Fällen augenblicklich eine Oxydation zu den Dichalkogeniden abläuft.

Auch Cu^{2+} stellt eine Ausnahme dar. Die Phase Na_xTiS_2 wird dadurch zu TiS_2 oxydiert, während bei der Einwirkung von Cu^{2+} auf

Tab. 26 $M_x(H_2O)_yNbS_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom eingetauschten Übergangsmetallkation M

Kation	Ionenradius r (Å)	Ladung/ Radius e/r	Schichtabstand d (Å)	Schichtaufweitung $\Delta d = d - d_{NbS_2}$
Mn ²⁺	0.80	2.50	11.8 ₁	5.8 ₆
Fe ²⁺	0.76	2.66	11.7 ₂	5.7 ₇
Fe ³⁺			5.9 ₅	0
Co ²⁺	0.70	2.86	11.7 ₁	5.7 ₆
Ni ²⁺	0.68	2.94	11.4 ₈	5.5 ₃
Zn ²⁺	0.69	2.91	11.6 ₁	5.6 ₆
Cu ²⁺	0.92	2.17	6.5 ₈	0.6 ₃

Tab. 27 $M_x(H_2O)_yTiS_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom eingetauschten Übergangsmetallkation M

Kation	Ionenradius r (Å)	Ladung/ Radius e/r	Schichtabstand d (Å)	Schichtaufweitung $\Delta d = d - d_{TiS_2}$
Mn ²⁺	0.80	2.50	12.1 ₁	6.4 ₁
Fe ²⁺	0.76	2.66	12.1 ₂	6.4 ₂
Fe ³⁺			5.8 ₃	0.1 ₃
Co ²⁺	0.70	2.86	15.3 ₈	9.6 ₈
Ni ²⁺	0.68	2.94	15.4 ₅	9.7 ₅
Zn ²⁺	0.69	2.91	-	-
Cu ²⁺	0.92	2.17	5.9 ₀	0.2 ₀

$\text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ und $\text{Na}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_y\text{NbS}_2$ innerhalb kurzer Zeit neue Phasen gebildet werden, die durch einen 001-Wert von 6.56 bzw. 6.58 Å gekennzeichnet sind (s. Tab. 26 - 28). Diese Werte stimmen auf ± 0.05 Å mit denjenigen überein, die COSSEE et al. ³³⁾ für Phasen Cu_xMS_2 (M = Nb, Ta) angibt.

Tab. 28 $\text{M}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$: Schichtabstände in Abhängigkeit vom eingetauschten Übergangsmetallkation M

Kation bzw. Komplekkation	Ionen- radius r (Å)	Ladung/ Radius e/r	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{\text{TaS}_2}$
Mn^{2+}	0.80	2.50	11.8 ₉	5.8 ₄
Fe^{2+}	0.76	2.66	11.9 ₉	5.9 ₄
Fe^{3+}			6.0 ₇	0
Co^{2+}	0.70	2.86	11.9	5.8 ₅
Ni^{2+}	0.68	2.94	11.7 ₂	5.6 ₇
Cu^{2+}	0.92	2.17	6.5 ₆	0.5 ₁
Zn^{2+}	0.69	2.91	11.8 ₂	5.7 ₇
La^{3+}	1.04	2.88	12.8 ₉	6.8 ₄
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0.55	5.45	15.7 ₂	9.6 ₇
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$	0.55	3.63	11.6 ₃	5.5 ₈
$\text{Fe}(\text{dipyridin})_3^{2+}$	-	-	14.7 ₅	8.7 ₀

Am Beispiel eines α, α -Dipyridinkomplexes von Fe^{2+} konnte gezeigt werden, daß auch Übergangsmetallkomplexe als solche in $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ eingelagert werden. Behandelt man $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ mit einer Lösung dieses Komplexes, so stellt man bald eine Entfärbung der tiefroten Eintauschlösung fest, die von einer

Aufweitung des Schichtabstandes von 9 auf ca. 15 Å begleitet ist (s. Tab. 28). Nach dem sorgfältigen Waschen der Probe mit Wasser und H_2O /Alkohol-Gemischen bleibt der erhöhte Schichtabstand erhalten. Versetzt man anschließend die Substanz mit KCl-Lösung, so setzt der Eintausch von K^+ ein. Dabei färbt sich die überstehende Lösung wieder rot, und der Schichtabstand nimmt wieder auf 9 Å ab. Allerdings erfolgt dieser Rücktausch von K^+ wesentlich langsamer als der Eintausch des Komplexes. Zur Kontrolle wurde eine Solvatation des K^+ mit wässriger Dipyridin-Lösung versucht; es war jedoch keine Schichtaufweitung nachweisbar.

Ein weiteres Beispiel für die Einlagerung eines Komplexes stellt das schon erwähnte $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ -Ion dar. Dies ist ein Beweis dafür, daß kinetisch stabile Komplexionen als Ganzes in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden können. Denn im anderen Falle müßte man den Schichtabstand des Hexaquokomplexes des Cr^{3+} , also 15.72 Å beobachten.

3.3 Alkylammoniumionen

Ebenso leicht wie die anorganischen Kationen lassen sich auch die n-Alkylammoniumionen in den Schichtzwischenraum einbauen; Dies ist auch noch bei Sulfidsystemen möglich, bei denen die Ladungsdichte schon so hoch ist, daß sie anorganische Kationen nicht mehr aufnehmen (vgl. Kap. D. 5). Diese so leicht erfolgende Aufnahme scheint durch die Ausbildung paraffinartiger Strukturen im Kristallinneren begünstigt zu sein.

Die Art der Anordnung wird durch die Länge des Alkylrestes und die Ladungsdichte des Wirtsgitters beeinflusst. Von WEISS und LAGALY⁸²⁾ wurde bei den Schichtsilikaten eine Methode ausgearbeitet, nach der man aus der röntgenographisch ermittelten Schichtaufweitung bei sukzessiver Verlängerung der Alkylkette um jeweils eine Methylengruppe die Ladungsdichte abschätzen kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die Anwendbarkeit dieser Methode auf die untersuchten Sulfide geprüft und

damit die analytisch ermittelte Zusammensetzung überprüft werden.

Für die anschauliche Deutung der Ergebnisse stellt man sich die Alkylammoniumionen am besten als starre Quader mit den Seitenlängen der Stirnfläche von 4.1 bzw. 4.6 Å vor. Unter der Eintauschlösung ergeben sich für die drei untersuchten Systeme $(\text{RNH}_3)_x^+ \text{MS}_2$ (M = Nb, Ti, Ta) die in den Tab. 29 - 31 und den Abb. 13 - 15 zusammengefaßten Schichtabstände. Alkylammoniumionen mit bis zu 4 C-Atomen führen in allen Fällen zu einer mittleren Schichtaufweitung von 3.9 Å, was etwa der Dicke einer Einfachschicht von flachliegenden Alkylammoniumionenblöcken entspricht, die leicht in die Lücken der Oberfläche der Sulfidschichten eintauchen.

Von Pentyl- bis Undecylammonium nimmt der Schichtabstand pro CH_2 -Gruppe im Mittel um folgende Werte zu:

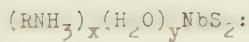
$$\begin{aligned} (\text{C}_5 - \text{C}_{11}\text{NH}_3)_x \text{TaS}_2 &\text{ um } 1.61 \text{ Å} / \text{CH}_2\text{-Gruppe} \\ (\text{C}_5 - \text{C}_{11}\text{NH}_3)_x \text{TiS}_2 &\text{ um } 1.77 \text{ Å} / \text{CH}_2\text{-Gruppe} \\ (\text{C}_5 - \text{C}_{11}\text{NH}_3)_x \text{NbS}_2 &\text{ um } 2.06 \text{ Å} / \text{CH}_2\text{-Gruppe} \end{aligned}$$

Da für eine Einfachschicht von senkrecht zur Schichtoberfläche angeordneten all-trans-Alkylammoniumketten nur eine maximale Schichtaufweitung von 1.26 Å zu erwarten ist, müssen bei den genannten Phasen Doppelschichten von gestreckten Alkylammoniumketten vorliegen, deren Längsachsen mit Winkeln von $\alpha = 40^\circ$, 41° und 55° gegen die Schichtoberfläche geneigt sind ⁸²⁾.

In den Beispielen des Ta und Nb kommt hier schon der Unterschied in der Ladungsdichte (LD) deutlich zum Ausdruck, denn der größere Winkel rührt offenbar daher, daß die Alkylammoniumketten aufgrund der höheren LD viel dichter gepackt sind. Auffallend ist jedoch das Ergebnis bei TiS_2^{x-} . Die analytische Zusammensetzung läßt eine LD in der Größenordnung der Nb-Phase erwarten. Im Gegensatz dazu verhält sich die Ti-Verbindung ähnlich wie die niedriger geladene Ta-Phase. Das ist nur dann zu erklären, wenn man annimmt, daß bei der Einlagerung durch die erhöhte Reaktionstemperatur die Ladung durch Oxydationsvorgänge mit Luftsauerstoff erniedrigt wurde (s. Kap. D. 4.2).

§) RNH_3^+ sei die gewählte Abkürzung für einen Alkylammoniumrest; um ihn genauer zu beschreiben, kann man folgende Formel verwenden $\text{RNH}_3^+ = \text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+$

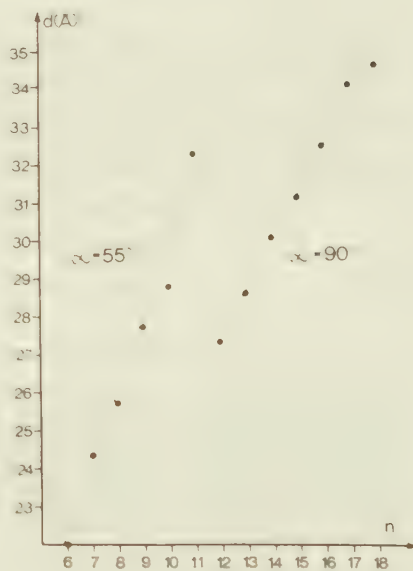
Tab. 29
Abb. 13



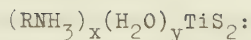
Schichtabstände unter Bintausch-
lösung in Abhängigkeit von n

n = Zahl der C-Atome in der
Alkylkette R

n	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{\text{NbS}_2}$
1	9.3 ₁	3.3 ₆
2	9.5 ₅	9.6 ₀
3	9.7 ₁	9.7 ₆
4	9.8 ₃	9.8 ₈
5	16.6 ₉	11.0 ₄
6	22.0 ₀	16.0 ₅
7	24.3 ₄	18.3 ₉
8	25.7 ₃	19.7 ₈
9	27.7 ₆	21.8 ₁
10	28.8 ₀	22.8 ₅
11	32.2 ₉	26.3 ₄
12	27.3 ₅	21.4 ₀
13	28.6 ₂	22.6 ₇
14	30.1 ₃	24.1 ₈
15	31.2 ₂	25.2 ₇
16	32.5 ₃	26.5 ₈
17	34.1 ₃	28.6 ₂
18	34.5 ₇	28.6 ₂



Tab. 30

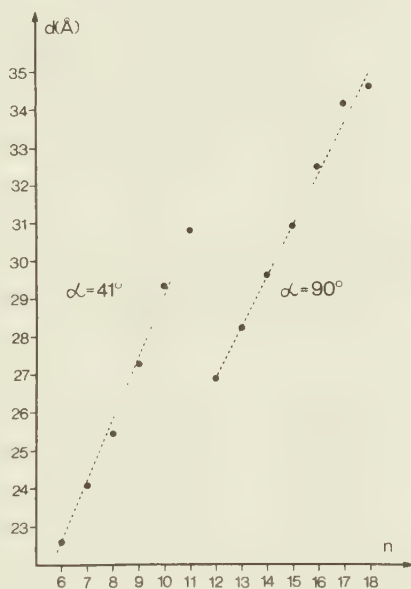


Schichtabstände unter Eintausch-
lösung in Abhängigkeit von n

Abb. 14

n = Zahl der C-Atome in der
Alkylkette R

n	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{\text{TiS}_2}$
1	9.1 ₁	3.4 ₁
2	9.4 ₇	3.7 ₇
3	9.7 ₂	4.0 ₂
4	9.4 ₆	3.7 ₆
5	9.9 ₉	4.2 ₉
6	22.5 ₇	16.8 ₇
7	24.0 ₈	18.3 ₈
8	25.4 ₆	19.7 ₆
9	27.3 ₄	21.6 ₄
10	29.3 ₇	23.6 ₇
11	30.8 ₆	25.1 ₆
12	26.8 ₉	21.1 ₉
13	28.2 ₅	22.5 ₅
14	29.6 ₇	23.9 ₇
15	30.9 ₄	25.2 ₄
16	32.5 ₀	26.8 ₀
17	34.1 ₅	28.3 ₅
18	34.6 ₃	28.9 ₃

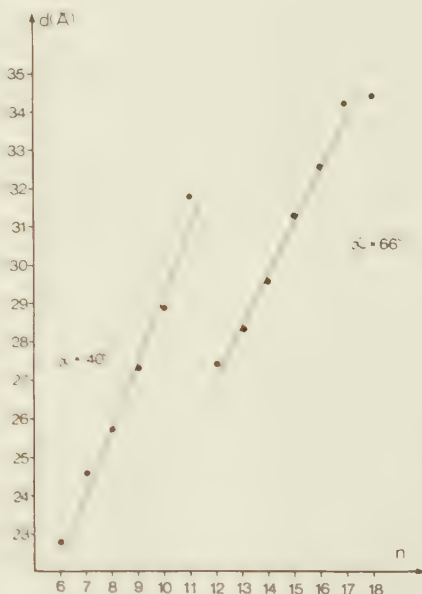


Tab. 31 $(\text{RNH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$:
Abb. 15

Schichtabstände unter Eintausch-
lösung in Abhängigkeit von n

n = Zahl der C-Atome in der
Alkylkette R

n	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{\text{TaS}_2}$
1	9.2 ₂	3.1 ₇
2	9.4 ₅	3.4 ₀
3	9.6 ₅	3.6 ₀
4	9.6 ₈	3.6 ₃
5	16.5 ₂	10.4 ₇
6	22.8 ₅	16.8 ₀
7	24.6 ₃	18.5 ₈
8	25.7 ₅	19.7 ₀
9	27.3 ₄	21.2 ₉
10	28.9 ₆	22.9 ₁
11	31.7 ₈	25.7 ₃
12	27.4 ₂	21.3 ₇
13	28.4 ₂	22.3 ₇
14	29.5 ₈	23.5 ₃
15	31.2 ₉	25.2 ₄
16	32.5 ₃	26.4 ₈
17	34.1 ₀	28.0 ₅
18	34.3 ₇	28.3 ₂



Die Titaneinlagerungsverbindungen sind die einzigen Beispiele, bei denen die Alkylammoniumeinlagerung bei 60° C ausgeführt wurde.

Im Bereich von C₁₂ - C₁₈ beobachtet man bei der Nb- und Ti-Phase eine Abstandszunahme pro eingefügter CH₂-Gruppe von 1.26 bzw. 1.27 Å. Diese Werte stimmen mit dem theoretischen Wert für senkrecht stehende Einfachschichten von Alkylammoniumblöcken gut überein. Bei der Ta-Phase beträgt in dem genannten Bereich die Schichtabstandszunahme pro CH₂-Gruppe nur 1.15 Å. Auch dies ist mit Einfachschichten von Alkylammoniumionen vereinbar, deren NH₃-Gruppen abwechselnd gegenüberliegenden Schichten zugewandt sind. Da das Inkrement der Aufweitungserhöhung pro CH₂-Gruppe kleiner ist als 1.26 Å, muß man hier annehmen, daß die Ketten mit einem Winkel von 66° gegen die Oberfläche geneigt sind.

Weshalb sich bei den langkettigen Alkylammoniumionen die Ti-Phasen entsprechend ihrer dem Nb-System ähnlichen LD und nicht wie die Ta-Phase verhalten, ist ebenso wie der Übergang von Doppelschichten zu Einfachschichten oberhalb von C₁₁ unklar.

Zur Ermittlung der exakten Ladungsdichte wurden die Proben durch Waschen mit Wasser und Wasser/Alkohol-Gemischen von überschüssigem Amin befreit und dann im HV bei 60° getrocknet. Die dann erhaltenen Ergebnisse sind für das Ta-System einwandfrei auszuwerten (s. Tab. 32 und Abb. 16). Man findet im wesentlichen zwei Abstandswerte. Bis einschließlich Oktylammonium ergibt sich ein mittlerer Schichtabstand von 9.8 Å; es liegt also eine Einfachschicht flachliegender, d. h. mit der Kettenachse parallel zur Schichtoberfläche ausgerichteter, Alkylammoniumionen vor. Ab Decylammonium beträgt die Schichtaufweitung 8.2 Å, die ziemlich genau der berechneten Dicke für zwei Schichten flachliegender Alkylketten entspricht. Bei 8 C-Atomen in der Alkylkette, wo der Übergang von der Mono- zur Doppelschicht beginnt, ist die für die Monoschicht dichtest mögliche Packung erreicht. Man kann so aus dem Platzbedarf der flachliegenden Kette direkt auf die einer Ladungseinheit zur Verfügung stehende Fläche schließen. Der Platzbedarf errechnet sich nach

Tab. 32 $(\text{RNH}_3)_x\text{TaS}_2$: Schichtabstände nach Auswaschen und Trocknen im HV bei 60°C in Abhängigkeit von n
 n = Zahl der C-Atome in der Alkylkette

n	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{\text{TaS}_2}$	n	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{\text{TaS}_2}$
1	9.8 ₅	3.8 ₀	10	11.5 ₇	5.5 ₂
2	9.8 ₃	3.7 ₈	11	14.0 ₇	8.0 ₂
3	9.6 ₃	3.5 ₈	12	14.1 ₁	8.0 ₆
4	9.9 ₀	3.8 ₅	13	14.1 ₇	8.1 ₂
5	10.2 ₇	4.2 ₂	14	14.0 ₇	8.0 ₂
6	10.0 ₅	4.0 ₀	15	14.0 ₈	8.0 ₃
7	10.0 ₄	3.9 ₉	16	14.1 ₁	8.0 ₆
8	10.0 ₄	3.9 ₉	17	14.2 ₃	8.1 ₈
9	10.7 ₂	4.6 ₇	18	17.6 ₇	11.6 ₂

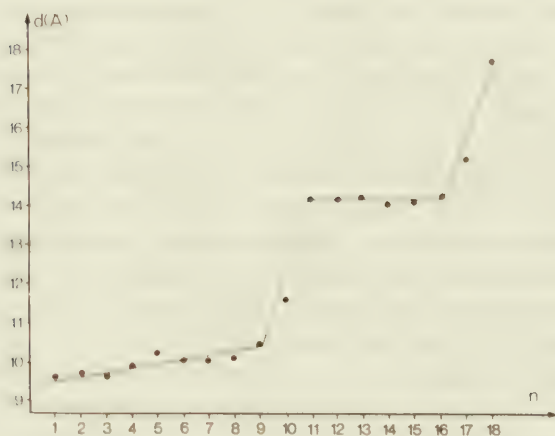


Abb. 16 $(\text{RNH}_3)_x\text{TaS}_2$: Schichtabstände nach Auswaschen und Trocknen im HV bei 60°C in Abhängigkeit von n
 n = Zahl der C-Atome in der Alkylkette R

Tab. 33 $(\text{RNH}_3)_x\text{NbS}_2$: Schichtabstände nach Auswaschen und Trocknen im HV bei 60°C in Abhängigkeit von n
 n = Zahl der C-Atome in der Alkylkette R

n	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{\text{NbS}_2}$	n	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{\text{NbS}_2}$
1	9.2 ₅	3.3 ₀	10	11.2 ₆ 24.2 ₁	5.3 ₁ 18.2 ₆
2	9.7 ₉	3.8 ₄	11	25.9 ₈	20.0 ₃
3	9.8 ₂	3.8 ₇	12	27.1 ₀	21.1 ₅
4	9.7 ₉	3.8 ₄	13	-	-
5	10.2 ₅	4.3 ₀	14	29.9 ₅	24.0 ₀
6	9.9 ₄	3.9 ₉	15	-	-
7	10.1 ₀	4.1 ₅	16	32.1 ₄	26.1 ₉
8	10.2 ₆	4.3 ₁	17	-	-
9	10.7 ₁	4.7 ₆	18	33.9 ₆	28.0 ₁

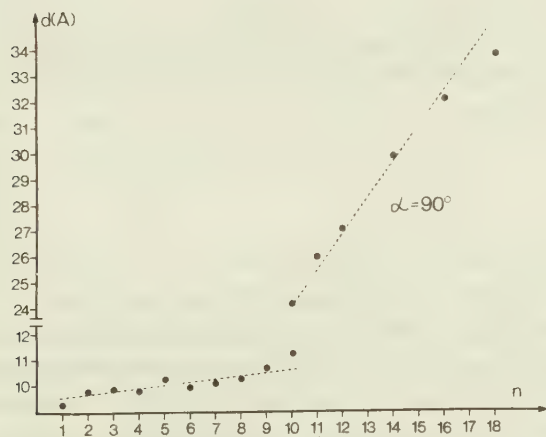


Abb. 17 $(\text{RNH}_3)_x\text{NbS}_2$: Schichtabstände nach Auswaschen und Trocknen im HV bei 60°C in Abhängigkeit von n
 n = Zahl der C-Atome in der Alkylkette R

einer von WEISS und LAGALY ⁸²⁾ angegebenen Formel

$$(1.25 + 1.5 + 2.0 + (n - 1) 1.26) 4.2 \text{ oder } 4.6$$

n = Zahl der CH_2 -Gruppen in einer Alkylkette (s. Legende zu Tab. 29 - 31)

zu ca. 60°Å , was gleichbedeutend ist mit einer ebenso großen LF der Sulfidschichten.

Bei den Alkylammoniumderivaten des Nb-Systems ist die Auswertung der Pulveraufnahmen nur schwer möglich (s. Tab. 33 und Abb. 17). Man findet keine integralen Reflexserien mehr, und es ist meist nur ein 001-Reflex auswertbar. Diese Werte sind bei wiederholten Versuchen nur schlecht reproduzierbar. Lediglich für die niedrigen Glieder $\text{C}_1 - \text{C}_4$ bleibt die Größe der Schichtaufweitung vor und nach dem Trocknen annähernd erhalten (vgl. Tab. 29 und Tab. 33); d. h. es liegen Einfachschichten vor. Für die sehr langkettigen Ammoniumionen beobachtet man ebenfalls keine Änderung gegenüber den Ergebnissen unter Eintauschlösung. Die senkrecht stehenden Alkylketten bleiben anscheinend auch erhalten. Dies könnte mit der höheren Ladungsdichte zusammenhängen. In dem Bereich von $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ kann dagegen keinerlei Festlegung getroffen werden. Eine exakte Ermittlung der LD ist hier also nicht möglich. Ob dies mit partieller Hydrolyse der Alkylammonium-Einlagerungsverbindungen oder mit Oxydationsvorgängen beim Auswaschen zusammenhängt, konnte nicht geklärt werden.

3.4 Mesomeriestabilisierte Kationen

Die Versuche, Kationen mit resonanzfähigen, ausgedehnten π -Elektronensystemen einzutauschen, sind in Zusammenhang mit der Supraleitung von organischen Einlagerungsverbindungen des TaS_2 zu sehen ^{5 - 8)}. Für diese Verbindungsgruppe sollte nach theoretischen Vorstellungen die Möglichkeit bestehen, daß die Elektronenkopplung im supraleitenden Zustand nicht über Phononen, sondern über Exzitonen erfolgt. Eine solche Exzitonenkopplung

sollte zu wesentlich höheren Sprungtemperaturen führen⁸³⁾. Die bisher dargestellten Verbindungen dieser Art sind jedoch normale Supraleiter. Das Eintreten der Exzitonensupraleitung könnte durch zwei Ursachen verhindert werden. Einmal werden organische Einlagerungsverbindungen unter ziemlich drastischen Reaktionsbedingungen hergestellt, die zu der Frage führen, wie stark die Gitterstörung der erhaltenen Präparate ist. Zum anderen gibt GAMBLE^{5 - 8)}, der die ersten Einlagerungsverbindungen auf ihre Supraleitfähigkeit untersucht hat, zu Bedenken, daß die Absorptionsspektren aller bisher untersuchten organischen Moleküle im UV-Bereich liegen, und damit die Energie für die Anregung von Exzitonen zu hoch liegt, als daß sie von dem System aufgebracht werden kann. Eine günstigere Möglichkeit könnte die Einlagerung von Verbindungen mit ausgedehntem π -System bieten. Unter den bisher angewandten Reaktionsbedingungen erfolgt jedoch eine weitgehende Zerstörung von Wirtsgitter und Gastmolekül (s. a. E. 1.2).

In den hier untersuchten Ionenaustauschreaktionen hat man die Möglichkeit, unter sehr milden Bedingungen in relativ kurzer Zeit derartige Verbindungen als Kationen in das Gitter einzuführen.

Der Eintauch von kleinen Kationen wie Pyridinium, Anilinium und Benzylammonium erfolgt ohne Schwierigkeiten (s. Tab. 34). Innerhalb einer Stunde ist ausgehend von der K-Phase des TaS_2 -Systems die neue Phase fast quantitativ gebildet. Der Ordnungsgrad dieser Verbindungen scheint relativ hoch zu sein, da nach derselben Zeit eine saubere Ausbildung auch der hkl-Reflexe erfolgt ist.

Neben diesen relativ kleinen Molekülen konnte auch der Eintauch der größeren Acridiniumionen nachgewiesen werden. Damit wurde ein Molekül eingelagert, das in Ausdehnung seines π -Systems dem Anthracen vergleichbar ist, dessen Molekülkristalle Hauptstudienobjekte der Exzitonenforschung darstellen.

Die Einlagerung noch größerer Systeme stieß jedoch auf Schwierigkeiten. Es wurde versucht, die Kationen der Farbstoffe Methylenblau, Malachitgrün, Kristallviolett und Fuchsin in die

Tab. 34 (Ar)_xTaS₂: Schichtabstände der durch Ionenaustausch hergestellten Präparate
Ar = organisches, mesomeriestabili-
siertes Kation

Kation	Schicht- abstand d (Å)	Schicht- aufweitung $\Delta d = d - d_{\pi S_2}$
Anilin	12.6 ₀	6.5 ₅
Anilinium	12.5 ₉	6.5 ₄
Benzylammonium	12.2 ₈	6.2 ₃
o-Tetramethyl-Phenylendiamin	12.1 ₆	6.0 ₁
m-Tetramethyl-Phenylendiamin	12.1 ₂ 17.8	6.0 ₇ 11.6 ₅
p-Tetramethyl-Phenylendiamin	12.2 ₅	6.2 ₀
Acridinium	12.1 ₁	6.0 ₆
Pyridinium	12.1 ₁	6.0 ₆
C ₄ H ₉ -Pyridinium	10.4 ₈	4.4 ₃
C ₁₀ H ₂₁ -Pyridinium	21.9 ₂	15.8 ₇
Kristallviolett	-	-
Malchitgrün	-	-
Fuchsin	-	-

Ta-Phasen einzutauschen. Insbesondere das Malchitgrün wurde gründlicher untersucht. Weder von Na_x(H₂O)_yTaS₂ noch von K_x(H₂O)_yTaS₂ ausgehend, erhält man auf Röntgenaufnahmen irgendein Anzeichen einer Eintauschreaktion, obwohl die verdünnte wässrige Eintauschlösung anfangs schnell entfärbt wurde und in der Lösungsphase K⁺-Ionen nachweisbar waren. Wenn man den Farbstoff in alkoholischer Lösung anbietet, tritt diese Ent-

färbung nicht ein. Eine quantitative Bestimmung ergab dann verschwindend geringe Mengen des organischen Materials im Reaktionsprodukt. So dürfte die Aufnahme des Malachitgrüns im wesentlichen mit einer Adsorption und Austausch der Kationen an der äußeren Oberfläche der Kristalle zu erklären sein, die mit der Abgabe einer äquivalenten Menge K^+ -Ionen verbunden ist. Aus äthanolischer Lösung ist diese Adsorption nicht zu beobachten; möglicherweise liegen hier wegen der geringen DK des Lösungsmittels im wesentlichen Kontaktionenpaare vor.

4. Stabilität der ternären Phasen

Entsprechend ihren besonderen Eigenschaften erleiden die ternären Sulfide zwei wesentliche Veränderungen, die sich durch ihre Charakteristika gut unterscheiden lassen. Die metallische Leitfähigkeit der Schichtchalkogenide führt dazu, daß diese Phasen redoxaktiv sind. Das kommt sowohl in den Darstellungsverfahren zum Ausdruck als auch in der Tatsache, daß sie unter geeigneten Bedingungen in Umkehrung der Bildung durch Oxydationsmittel wieder in die binären Ausgangsprodukte überführbar sind. Diese Oxydation ist extrem pH abhängig und wird sowohl von dem Übergangsmetallkation als auch in hohem Maße von dem Kation beeinflusst, das im Schichtzwischenraum sitzt.

Die zweite Veränderung - die Hydrolyse - ist dadurch bedingt, daß die hydratisierten Sulfide nur metastabile Verbindungen sind. Dies rührt daher, daß in wässrigem Milieu die Oxyde und Hydroxyde des Ti, Nb und Ta thermodynamisch wesentlich stabiler sind. Ebenso sind in wässrigem Milieu meist nur die höchsten Oxydationsstufen stabil, d. h. für Ti +4, für Niob und Tantal +5. Für die letzten beiden dürften also noch zusätzliche Oxydationsreaktionen über die Stufe des M^{4+} hinaus möglich sein, wahrscheinlich abhängig vom Hydrolysegrad. Die Hydrolysereaktion ist stark abhängig von der Fehlstellenkonzentration des Kristallgitters (vgl. E. 2.2). Sie ist nur schwach vom eingelagerten Kation abhängig und erfolgt über den Bereich von pH = 1 bis pH = 8 etwa gleichmäßig. Sie deu-

tet sich röntgenographisch dadurch an, daß immer mehr der hkl-Reflexe verschwinden und die verbliebenen Linien diffus werden.

Die Alkali- und Erdalkaliphasen unterliegen innerhalb eines Monats hauptsächlich der Rückoxydation zu MS_2 , während bei den Übergangsmetall- und Alkylammoniumverbindungen die Hydrolyse der Sulfidschichten die schnellere Reaktion darstellt.

Die Li- und in deutlich schwächerem Maße die Mg-Verbindungen sind die empfindlichsten Präparate überhaupt, da sie schon in wässriger Suspension schnell zu den Ausgangsphasen oxydiert werden. Die Na-Verbindungen werden lediglich nach langem Mahlen in der Kugelmühle in wässriger Suspension oder durch Einwirkung von Säure zerstört. Die K- und Rb-Phasen können in saurer Lösung zu den binären Sulfiden oxydiert werden, allerdings dauert die Reaktion mehrere Tage. Die Cs-Verbindungen verändern sich nur langsam unter geringer Oxydation und Hydrolyse.

Die Erdalkaliverbindungen der hydratisierten Sulfide zersetzen sich unter Oxydation erst, wenn sie an trockener Luft liegen bleiben. Man stellt dann fest, daß auf den schwarzen Blättchen oder Körnern weiße Ausblühungen - vermutlich von Erdalkalicarbonaten - abgeschieden werden.

Übergangsmetallverbindungen und Alkylammoniumverbindungen sind nach spätestens zwei Monaten völlig hydrolysiert. Es bleiben nur noch weiße Präparate zurück, die noch zwei hko-Reflexe und einige 00l-Reflexe aufweisen.

4.1 Die Oxydationsreaktion

Die schon erwähnte Oxydation der Li-Phasen läuft praktisch in Umkehrung der Bildung ab nach der Gleichung



Als Akzeptor der freiwerdenden Elektronen kommt nur der Luft-sauerstoff in Frage, da kein anderes Oxydationsmittel zugegen

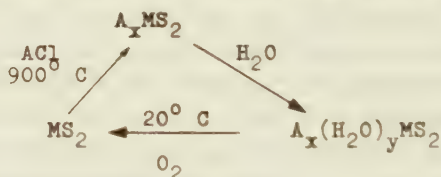
ist. Eine Zersetzung des Wassers unter Freisetzung von Wasserstoff, wie bei den Alkaligraphitverbindungen oder den Rüdorffschen Phasen $\text{TiS}_2 \cdot x\text{A}$, scheidet aus, da H_2 nicht nachgewiesen werden konnte. Für die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs bei dieser Reaktion spricht auch die Tatsache, daß bei Ausschluß des Sauerstoffs die Stabilität der Li-Verbindung stark erhöht werden kann. Die Oxydation ist bei der Li-Verbindung bei Luftzutritt nach ca. 1 Stunde abgeschlossen. Röntgenographisch läßt sie sich gut verfolgen.

Als erste Anzeichen tritt auf den Aufnahmen neben die 00l-Reflexe der Li-Verbindung, also $d = 12 \text{ \AA}$, eine neue Reflexserie, die einem d -Wert von ca. $18 \text{ \AA}$ entspricht. Schreitet die Reaktion fort, wird die Intensität der Ausgangsphase immer geringer, und es kommt zusätzlich die 00l-Serie des binären Sulfids zum Vorschein. Bei weiterem Reaktionsfortschritt vermindert sich die Intensität der $12\text{-}\text{\AA}$ -Reflexe im gleichen Maße wie die Intensität der 00l-Reflexe des Endproduktes zunimmt, während die Röntgenlinien der $18\text{-}\text{\AA}$ -Phase etwa gleich stark bleiben. Zum Abschluß der Oxydation findet man auf den Aufnahmen noch schwach die Linie des $18 \text{ \AA}$ Abstandes und daneben das Reflexmuster der binären Sulfide. Im Falle des TiS_2 entsteht die 1T-Form, bei NbS_2 und TaS_2 wird die 2H-Modifikation erhalten, die auch die ternäre Phase zeigt.

Man beobachtet das vorhin beschriebene röntgenographische Verhalten auch bei jeder anderen Oxydationsreaktion der hydratisierten Sulfide, unabhängig vom Zwischenschichtkation.

Das oben beschriebene Erscheinungsbild wurde schon - allerdings in umgekehrter Richtung - bei der Bildungsreaktion der ternären Phasen beschrieben. Es tritt dort bei unvollständiger Umsetzung auf. Es wird damit klar, daß die Oxydation formal die Umkehrung der Bildung der ternären Phasen darstellt. Die erwähnte $18\text{-}\text{\AA}$ -Phase konnte bisher nicht in reinem Zustand isoliert werden. Sie tritt immer im Gemisch mit dem binären Sulfid oder der ternären Phase oder mit beiden zusammen auf. Sie stellt deshalb wohl eine instabile Zwischenstufe bei den Redoxreaktionen dar (s. B. 2). Bei einer Ionenaustauschreaktion verhält sie sich

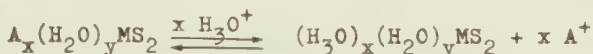
genauso wie eine normale ternäre Phase, d. h. je nachdem ob ein Ion mit einem Ladung/Radius-Verhältnis kleiner bzw. größer als 1 angeboten wird, ändert sich der Schichtabstand um $3 \text{ \AA}$ in der erwarteten Richtung. Das bedeutet: bietet man der $18\text{-\AA}$ -Li- oder Na-Phase eine K^+ -Lösung an, sinkt der Schichtabstand auf $15 \text{ \AA}$, um beim erneuten Versetzen mit Li^+ oder Na^+ -Lösung wieder auf $18 \text{ \AA}$ anzusteigen. Zieht man von den Abständen $d = 15 \text{ \AA}$ bzw. $18 \text{ \AA}$ den entsprechenden Wert der Dicke von einer bzw. zwei Wasserschichten ab, ergibt sich eine konstante Einheit von ca. $12 \text{ \AA}$ Dicke. Dies entspricht ziemlich genau der Dicke zweier direkt übereinanderliegender Metallsulfidschichten und das bedeutet, daß nur in jedem zweiten Schichtzwischenraum austauschfähige und solvatisierbare Kationen sitzen. Die formale Zusammensetzung dieser Phase läßt sich dann mit der Formel $A_x(H_2O)_y[MS_2]_2^{x-}$ beschreiben. Für die Bildungs- und Zersetzungsreaktion der ternären Sulfide ergibt sich dann folgendes Bild



Das Auftreten der Zwischenstufe bei den Redoxvorgängen kann im Cyclovoltogramm bei der elektrochemischen Reduktion der Sulfide MS_2 ebenso sichtbar gemacht werden⁸⁴⁾. Auch in Arbeiten von ROUXEL¹²⁾ und GAMBLE⁶⁾ finden sich Hinweise auf solche Zwischenstufen bei Einlagerungsreaktionen. Bei ROUXEL¹²⁾ erscheint eine solche Verbindung als eigene Phase bei einem Alkaligehalt von $x = 0.14 - 0.16$.

Die Na-Phase wird erst in saurer Lösung empfindlich gegen Oxydation. In einer Lösung mit $pH = 3$ dauert die Oxydationsreaktion ca. 3 - 4 Tage, während bei $pH = 1$ die Reaktion in einigen Stunden abgeschlossen ist. Bei den K-Phasen läßt sich durch pH-Erniedrigung eine Oxydation in etwa 2 Tagen erreichen. Diese pH-Abhängigkeit der Oxydation zeigt eine Analogie zu dem Selektivitätsverhalten eines mit H^+ -Ionen beladenen organischen Ionen-

austauschers, den man mit verschiedenen Kationen beschickt. Gegenüber dem Li^+ ist das H_3O^+ -Ion begünstigt und infolgedessen ist es schwer, einen protonierten Austauscher in einer Neutral-lösung mit Li^+ -Ionen zu beladen⁸¹⁾; das Na^+ -Ion dagegen wird etwa so fest gebunden wie das Proton, und von K^+ zu Cs^+ steigt die Selektivität für diese Kationen stark an. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß der eigentlichen Oxydation eine Ionen-austauschreaktion vorgeschaltet ist entsprechend



Daß dies zutrifft, ist daraus ersichtlich, daß bei Zusatz von LiOH zu einer Suspension von $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MS}_2$ bis zu einem pH von 8 - 9 die Oxydation stark zurückgedrängt werden kann. Mit diesem Zusatz hat man aber nur das Gleichgewicht zugunsten einer vollständigen Li^+ -Belegung verschoben. Ebenso kann man in der sauren Suspension von $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MS}_2$ bereits nach kurzer Zeit K^+ -Ionen in der Lösung nachweisen. Die eigentlich gegen Oxydation empfindliche Phase ist damit also die Hydroniumform der jeweiligen Sulfide.

Die Selektivität für die zweiwertigen Erdalkalikationen ist so hoch, daß auch die Mg -Verbindung in wässriger Lösung schon stabiler ist als die Li -Phase und erst in saurer Lösung zur Zersetzung neigt. Die anderen Phasen werden auch bei Suspension in saurer Lösung nicht zerstört. Erst in trockener Form an Luft gehen die Ca -, Sr - und Ba -Präparate langsam durch Carbonatbildung in TaS_2 über. Auch hier ist eine Zersetzung über die Hydroniumform denkbar nach der formalen Gleichung



Die Oxydationsreaktion verläuft bei den Nb - und Ta -Phasen etwa gleich schnell. Bei den Ti -Phasen läßt sich nur die Oxydation der Li -Form zeitlich verfolgen. In Gegenwart von Protonen läuft sie bei A_xTiS_2 so rasch, daß bereits nach 5 min die Oxydation abgeschlossen ist. Außerdem ist sie von einer raschen Hydrolyse begleitet. Diese stärkere Hydrolyse ist durch den größeren ioni-

schen Bindungsanteil bei den Ti-Phasen bedingt, der schon von RUDORFF ¹¹⁾ für die Einlagerungsverbindungen $x\text{A} \cdot \text{TiS}_2$ diskutiert wird.

Wenn es sich bei diesen Reaktionen um eine echte Oxydation durch Sauerstoff handelt, dann muß der dabei verbrauchte Sauerstoff in einem stöchiometrischen Verhältnis stehen zu der Zahl der nach Redoxgleichung



freiwerdenden Elektronen. Da auf 1 Mol der ternären Phase nur 1/8 bzw. 1/12 Mol O_2 verbraucht werden, müssen für eine Verfolgung der Gasaufnahme an einer vertretbaren Menge der ternären Substanz mikrovolumetrische Methoden verwendet werden. Dafür bot sich die in der Biochemie gebräuchliche WARBURG-Methode an ⁸⁵⁾. Die dafür gebräuchliche Apparatur erlaubt durch ihre günstige Auslegung und die Möglichkeit, eine Nullmessung zum Vergleich mitlaufen zu lassen, eine äußerst bequeme und rasche Verfolgung der Oxydationsreaktion (zum Meßprinzip: s. Anhang 3). Zum Erreichen einer brauchbaren Meßgenauigkeit muß genügend einheitlich vorbehandelte Substanz zur Verfügung stehen, da bei Präparatwechsel oder anderer Vorbehandlung bzw. anderer Teilchengröße die Absolutwerte der Messungen ziemlich schwanken können. Der prinzipielle Verlauf der Reaktion läßt sich jedoch mit dieser Methode gut verfolgen. Die Ergebnisse der Messungen sind: (vgl. Abb. 18 - 20)

- a) Hydrolyse unter Freisetzung von H_2S begleitet die Oxydation von dem Moment an, in dem die Substanz mit wässriger Phase in Berührung kommt. Um den Realwert der O_2 -Aufnahme festzustellen, muß man deshalb Pb^{2+} -Lösung einsetzen, das über die Gasphase das gebildete H_2S entfernt (s. Abb. 18).
- b) Die Sauerstoffaufnahme hört bei Erreichen der O_2 -Menge, die zur Oxydation notwendig ist, nicht auf, sondern erreicht einen Sättigungswert erst viel später.
- c) Obwohl die Aufnahme von Sauerstoff nach 2 Tagen nicht beendet ist, ist die röntgenographisch verfolgbare Bildung des TaS_2 nach dieser Zeit abgeschlossen; der zusätzlichen O_2 -

Aufnahme muß also ein anderer Prozeß zugrundeliegen.

- d) TaS_2 nimmt bei $\text{pH} = 1$ selbst ebenfalls O_2 auf.
- e) Die Zunahme der O_2 -Aufnahme bei Na_xTaS_2 unter $\text{pH} = 1$ entspricht jeweils dem berechneten Wert, vermehrt um die Sauerstoffaufnahme des reinen TaS_2 .
- f) Für $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ bei $\text{pH} = 7$ ist die O_2 -Aufnahme wesentlich größer als bei $\text{pH} = 1$.
- g) Für $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ ist die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme viel langsamer als für $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$.

Wesentliches Resultat der obigen Messungen ist, daß die Sauerstoffaufnahme über die Oxydation der ternären Phase zum binären Sulfid hinausgeht. Damit sind die Ergebnisse für die Deutung der Hydrolysereaktion viel aussagekräftiger. Die Einzelheiten sollen deshalb auch in Zusammenhang mit der Hydrolyse näher diskutiert werden. Für die Oxydation sind jedoch die Ergebnisse c und d besonders wichtig, da die Differenz der Sauerstoffaufnahme von Na_xTaS_2 und TaS_2 (ca. $100 \mu\text{l}$) in etwa mit dem theoretischen Wert für die Oxydation zu MS_2 übereinstimmt ($110 \mu\text{l}$).

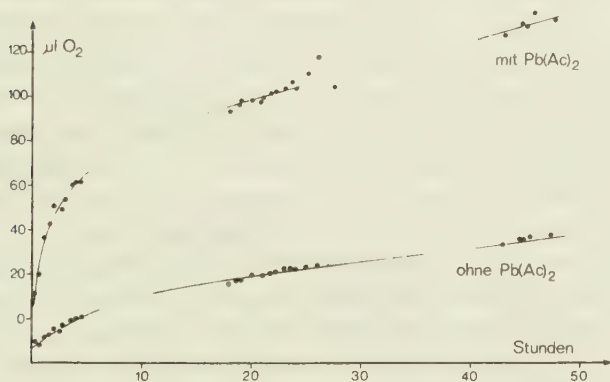


Abb. 18 $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$: O_2 -Aufnahme bei $\text{pH} = 1$
mit und ohne Entfernen
des freigesetzten H_2S

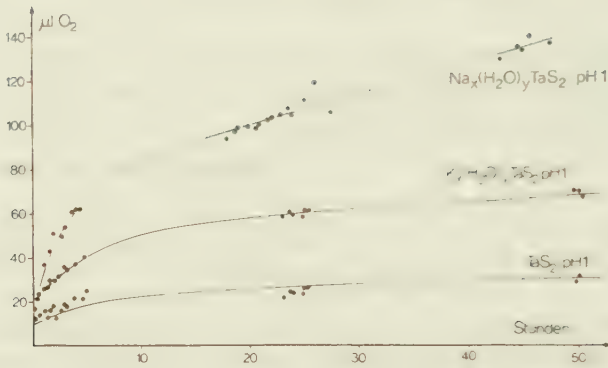


Abb. 19 $A_x(H_2O)_yTaS_2$: O_2 -Aufnahme bei $pH = 1$
für $A = Na, K$ im Vergleich ^{a)}
zur O_2 -Aufnahme des TaS_2

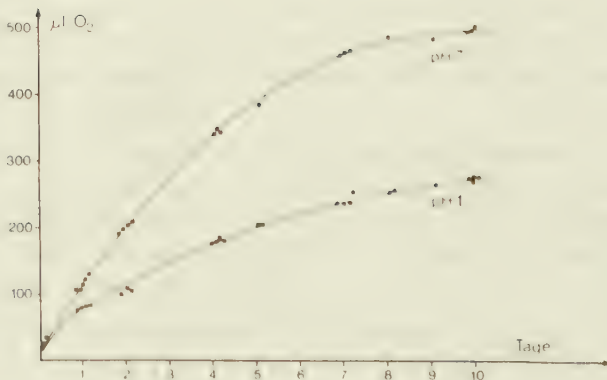


Abb. 20 $Na_x(H_2O)_yTaS_2$: O_2 -Aufnahme bei verschie- ^{a)}
denem pH

a) jeweils unter Zusatz von Pb^{2+} -Lösung, um das gebildete H_2S über die Gasphase zu entfernen

4.2 Hydrolyse der ternären Sulfide

4.2.1 Schilderung der Beobachtungen und Deutung

Neben den im letzten Kapitel erwähnten Hinweisen auf die Hydrolyse, die auch über einige quantitative Aspekte dieser Reaktion Aufschluß geben, zeigen eine Reihe weiterer experimenteller Befunde den Einfluß dieser Reaktion an:

- a) Werden die Proben $A_x(H_2O)_yMS_2$ in der Achatreibschale zerrieben, riechen sie stark nach Schwefelwasserstoff.
- b) Versetzt man sie mit verdünntem wässrigem Ammoniak, färbt sich die überstehende Lösung innerhalb einiger Minuten intensiv gelb, was auf die Bildung von Ammonpolysulfid hinweist. Durch qualitative Analyse wurde gezeigt, daß diese Lösung Ionen der Ammonsulfidgruppe auszufällen vermag.
- c) Bei Solvatationsversuchen mit NMF oder DMSO beobachtet man nach längerem Stehen eine Gelb- bzw. Blaufärbung der überstehenden Lösung. Beides deutet auf Freisetzung von Sulfid hin. Im Falle des NMF ist dies auch nachgewiesen.
- d) Präparate, die einer mechanischen Beanspruchung (Mahlen in der Kugelmühle, Zerreiben in der Achatreibschale, Rühren einer Suspension mit Magnetrührer) unterzogen wurden, hydrolysieren rascher als andere.
- e) Wenn die Hydrolysereaktion fortgeschritten ist, macht sie sich auch röntgenographisch bemerkbar. Dies drückt sich dadurch aus, daß zunächst einmal die schwachen Reflexe ganz verschwinden. Die intensiven Reflexe der hkl-Serie werden während des Hydrolyseverlaufs zusehends diffuser und breiter. Die Zahl der auswertbaren 00l-Reflexe nimmt ebenso ab und die verbleibenden stehen in keiner integralen Beziehung mehr zueinander. Diese Erscheinungen hängen offenbar mit einer zunehmenden Zerstörung des Kristallgitters zusammen. Der Endpunkt dieser röntgenographischen Veränderungen ist dadurch gekennzeichnet, daß auf den Aufnahmen im wesentlichen noch drei diffuse Reflexe zu erkennen sind. Einer davon ist mit $d = \sim 9 \text{ \AA}$ identisch mit dem 00l-Reflex einer

Monohydratform, während die beiden anderen nicht mehr mit Reflexen der ternären Sulfidphasen in Einklang zu bringen sind.

- f) Eine Phase, die auf den Röntgenaufnahmen bereits die Hydrolyse erkennen läßt, besitzt einen 001-Reflex bei $d = \sim 9 \text{ \AA}$ unabhängig vom Kation, das sich im Schichtzwischenraum befindet. Auch Na-Präparate bilden in diesem Zustand nach Versetzen mit Wasser keine bimolekulare Wasserschicht mehr aus. Ebenso scheinen sie gegen anorganische Ionen keinen Ionenaustausch mehr einzugehen.

Die obigen Beobachtungen sind hauptsächlich am System $A_x(H_2O)_yTaS_2$ gewonnen. Deshalb bezieht sich auch die anschließende Diskussion im wesentlichen auf dieses System. Da jedoch an den anderen beiden Systemen qualitativ ähnliche Feststellungen gemacht wurden, lassen sich die Ergebnisse sicher auch auf diese übertragen.

Die Hydrolyse ist aufzufassen als eine Substitution des S^{2-} durch OH^- bzw. O^{2-} . Der primäre Schritt in wässrigem Milieu ist vermutlich der Ersatz durch Hydroxylgruppen, die dann am Tantal durch die hohe Oxydationsstufe acider werden und zum Teil ihre Protonen abgeben können. In saurer Lösung wird die Hydrolyse aufgrund der niedrigen OH^- -Konzentration langsamer verlaufen als in alkalischem Milieu. Die Verlangsamung der Reaktion aufgrund der geringen OH^- -Konzentration wird wohl dadurch zum Teil ausgeglichen, daß hier in Lösung nicht Polysulfid gebildet wird, sondern daß sofort H_2S entsteht, das aus der Lösung entweicht und damit eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung Hydrolyse bewirkt.

Mit dem sukzessiven Ersatz der Sulfidionen durch Sauerstoffionen wird die Oxydationsstufe $4+$ des Tantal im Sulfid destabilisiert und dort der Übergang zu Ta^{5+} begünstigt, das in wässrigem Medium die einzig stabile Oxydationsstufe des Ta ist. In alkalischem Medium ist die Neigung des Ta zur Oxydation größer als in saurer Lösung. Dies wird belegt durch das Beispiel NbO_2 und TaO_2 , die in Säure und Wasser unlöslich sind, aber in alkalischer Lösung sich unter Oxydation auflösen ⁸⁶⁾.

Legt man diesen Ablauf der Hydrolyse zugrunde, so ist eine einfache Deutung der im Abschnitt Oxydation beschriebenen Gasaufnahme möglich. Die über die Oxydation zum TaS_2 hinausgehende Sauerstoffaufnahme kann mit einer langsam erfolgenden Oxydation des Ta^{4+} zu Ta^{5+} erklärt werden. In neutralem Medium wird dieser Übergang beschleunigt, und deshalb beobachtet man hier die hohen Werte des O_2 -Verbrauchs. Dieser stimmt etwa überein mit dem theoretischen Wert für die Oxydation des Ta^{4+} zu Ta^{5+} . Zusätzlich wird wohl auch etwas HS^- zu HS_x^- oxydiert. Daß eine drastische Veränderung der Sulfidpräparate auch bei $\text{pH} = 7$ während des Oxydationsversuches einsetzt, läßt sich durch die Röntgenaufnahme belegen. Man findet eine Aufnahme, die einem Produkt mit weit fortgeschrittener Hydrolyse entspricht. Das Präparat zeigt keine volle Hydratation mehr und auch keinen Ionenaustausch. Es ist etwas überraschend, daß unter diesen Bedingungen die Hydrolyse so weit fortschreitet; aber vielleicht bewirkt das Pb^{2+} , das über die Gasphase das H_2S laufend aus dem Gleichgewicht entfernt, diese Zersetzung.

Wenn die obigen Schlußfolgerungen zutreffen, dann muß das Endprodukt ein instabiles Tantaloxhydrodrat darstellen. Die ganze Hydrolysereaktion ist offensichtlich als topochemische Festkörperreaktion anzusehen, d. h., daß die Anordnung der Ta-Atome in Schichten erhalten bleibt und die S-Atome durch die O-Atome ersetzt werden. Größere Kristalle können als perfekte Pseudomorphosen erhalten werden.

4.2.2 Die Folgen der Hydrolyse

Die Hydrolysereaktion der ternären Sulfide setzt in dem Augenblick ein, wo diese Substanzen mit Wasser in Berührung kommen (s. Punkt a) der Ergebnisse der volumetrischen Bestimmung der Sauerstoffaufnahme, S. 100). Dies dürfte die chemischen Eigenschaften bei Solvatation und Ionenaustausch wesentlich beeinflussen. Es interessiert natürlich in diesem Zusammenhang nur der Bereich, in dem sich die Hydrolyse noch nicht röntgenogra-

phisch bemerkbar gemacht hat. Der sukzessive Austausch von S^{2-} gegen O^{2-} und OH^- hat zur Folge, daß die Sulfidschichten zunehmend hydrophiler werden. Damit ändert sich natürlich das Solvationsverhalten. Wasserstoffbrücken, die bei einer Sulfidoberfläche vernachlässigbar sind, beeinflussen die Hydratstruktur und die Solvation mit nichtwasserigen Lösungsmitteln. Noch bedeutsamer sind vermutlich die Auswirkungen auf den Ionenaustausch. Beim Einbau von wenig aciden OH^- -Gruppen führt der Austausch eines S^{2-} durch ein OH^- und die Oxydation des Ta^{4+} zu Ta^{5+} zu einer Erniedrigung der Zahl der austauschfähigen Kationen.

Ein Einbau von O^{2-} oder OH^- kann aber möglicherweise schon bei der Aufarbeitung der ternären Sulfide mit Wasser aus der Salzmatrix eine Rolle spielen. Eingebaute Fehlstellen, verursacht durch geringfügig geänderte Darstellungsbedingungen, können die einzelnen Präparate unterschiedlich anfällig für die Aufnahme von Wasser machen und so zu leichten Variationen der Zusammensetzung beitragen. Demzufolge wären die hydratisierten Verbindungen durch folgende Summenformel besser zu beschreiben



Die durch diesen primären Einbau von O^{2-} oder OH^- oder durch die sukzessive Hydrolyse bei Reaktionen der Sulfide in wasserigem Medium bedingten Änderungen der Stöchiometrie liegen aber vermutlich in einer Größenordnung, die analytisch nur schwer zu erfassen ist.

Die geringfügigen Veränderungen in der Zusammensetzung, denen die Sulfide unterliegen können, werden besonders wichtig bei der Untersuchung physikalischer Eigenschaften und bei der Untersuchung von Hydratations- bzw. Solvationsenergien und Ionenaustauschkapazität.

5. Vergleich der Sulfide A_xMS_2 mit anderen ternären Schichtsulfiden

Zum Abschluß sei ein Vergleich der hydratisierten ternären Sulfide A_xMS_2 ($M = Ti, Nb, Ta$) mit einer Gruppe anderer Schichtsulfide angestellt, die ebenfalls zu Solvations- und Ionenaustauschreaktionen befähigt sind ⁸⁷⁾. Es sind im wesentlichen Verbindungen der VIII. Nebengruppe mit der Summenformel $A_2M_3S_4$ ²⁹⁾ und $A_2M_4S_6$ ²⁸⁾. Ähnlich wie die Phasen A_xMS_2 kann man sie nach ihrer Ladungsdichte ordnen, ein Schema, das ihre Bereitschaft zu den genannten Reaktionen direkt widerspiegelt ⁸⁷⁾. Die meisten dieser Substanzen sind höher geladen als das A_xNbS_2 -System und zeigen nur noch einen langsamen Ionenaustausch mit den Alkylammoniumionen. Für den Vergleich besonders interessant ist jedoch das $K_2Pt_4S_6$. Es besitzt eine Ladungsdichte, die zwischen der des A_xNbS_2 und der des A_xTiS_2 liegt. Dementsprechend sind auch an diesem System Hydratation, Solvation und Ionenaustausch möglich. Während nun aber bei der Na-Form der Nb und Ti-Systeme in Abhängigkeit vom Ladung/Radius-Verhältnis zwei diskrete Hydratstufen mit einer jeweiligen Dicke von 3 Å beobachtet werden, fehlt bei der Na-Form der Pt-Verbindung eine derartig ausgeprägte Abstufung. So ist dieses System eher mit den Silikaten vergleichbar. Dies mag in Zusammenhang damit stehen, daß in $K_2Pt_4S_6$ die Oberflächen der Sulfidschichten ähnlich "uneben" sind wie bei den Silikaten.

Bei dem Vergleich der austauschfähigen Schichtsilikate mit den Sulfiden fällt auf, daß die Silikate schon bei wesentlich höherer Ladungsdichte Wasser aufzunehmen vermögen, und daß bei Silikaten, die ähnliche Ladungsdichten wie die Tantalphase zeigen, bereits im Falle kleiner einwertiger Kationen Bildung von Kolloiden einsetzt ⁸⁸⁾. In diesem Unterschied drückt sich wohl die verschieden große Schichtsolvatation bei den beiden Systemen aus.

E. Supraleitfähigkeit der hydratisierten ternären Phasen

1. Allgemeine Gesichtspunkte

1.1 Literaturübersicht

Unter den elektronischen Eigenschaften der Dichalkogenideinlagerungsverbindungen steht heute die Supraleitfähigkeit zweifellos im Vordergrund des Interesses. Dies ist dadurch bedingt, daß durch die Einlagerung von organischen Molekülen, Alkalimetallen oder solvatisierten Ionen diese kooperative Phasenumwandlung §) stark beeinflußt wird. Bei TaS_2 , das selbst ein Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 0.8 K ist ⁸⁹⁾, kann durch die Einlagerung der Wert von T_c um ein Vielfaches ansteigen (nach eigenen Messungen bis zu 5.6 K). Der Halbleiter MoS_2 wird durch die Einlagerung von Alkalimetallen metallisch leitend, und bei tiefen Temperaturen tritt Supraleitung ein ¹⁵⁾. Die signifikante Veränderung der Sprungtemperatur führte auch zu der Frage, ob organische Vertreter der Einlagerungsverbindungen möglicherweise die ersten Beispiele für das Auftreten einer Elektronenkopplung über Exzitonen darstellen (vgl. Kap. D. 3.4) ⁸³⁾. Ein weiterer Anreiz zu eingehenderen Untersuchungen war durch die auftretenden hohen kritischen Felder H_c §§) und die starke Anisotropie der Supraleitung in diesen Phasen gegeben ⁹⁰⁾. Durch die letztgenannte Eigenschaft bilden die Einlagerungsverbindungen ideale Modelle für die Diskussion der Supraleitfähigkeit in niedrig dimensionalen Systemen, da in ihnen die Zweidimensionalität bereits vom Kristallaufbau vorgegeben ist.

Gründlicher untersucht sind jedoch bisher vornehmlich die organischen Derivate des TaS_2 , vermutlich wegen der potentiellen Eignung als Exzitonensupraleiter ^{5 - 8)}.

Von den Alkalieinlagerungsverbindungen sind die Phasen $A_x\text{MoS}_2$ am besten bekannt, obwohl die Messungen der Supraleitfähig-

§) Unter dieser Phasenumwandlung zum supraleitenden Zustand ist weniger eine Strukturänderung als vielmehr ein "quantenmechanischer Ordnungsprozeß im Impulsraum" zu verstehen ⁹²⁾.

§§) Zur Definition dieses Begriffes und anderer im Rahmen dieses Kapitels verwendeter Termini sei auf Lit. 93 verwiesen.

keitseigenschaften kaum über die Bestimmung der Sprungtemperatur hinausgehen ⁹¹⁾. Die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit interessierenden Alkaliphasen des TaS_2 sind bisher nur in zwei Arbeiten behandelt. GAMBLE ⁶⁾ führt in einer Arbeit die T_c -Werte für Verbindungen $(AOH)_x \cdot TaS_2$ auf, die durch Umsetzung von TaS_2 mit wässrigen Lösungen der Alkalihydroxyde gewonnen wurden. In einer weiteren Arbeit ⁹⁴⁾ werden die T_c -Werte von Einlagerungsverbindungen diskutiert, die durch die elektrochemische Reduktion des TaS_2 in einer ammoniakalischen Alkalisalzlösung dargestellt wurden. Die T_c -Werte dieser Reihe von Verbindungen stimmen nicht überein mit den von GAMBLE beobachteten Werten. Gemeinsam ist beiden Untersuchungen lediglich die Feststellung, daß in Abhängigkeit vom Ionenradius bei K ein Maximum der Sprungtemperatur liegt. Von den Alkaliphasen des NbS_2 wurden bisher keine Supraleitfähigkeitsmessungen veröffentlicht.

Ziemlich gleichzeitig mit der Entdeckung der Supraleitfähigkeitseigenschaften dieser Einlagerungsverbindungen wurden auch Ansätze für eine theoretische Deutung gewonnen ⁹⁵⁾. Das dafür verwendete Modell geht von der Tatsache aus, daß die Einlagerung mit einem Elektronentransfer auf die Metallsulfidschichten verbunden ist. Die übertragenen Elektronen füllen die vorhandenen d-Bänder der Dichalkogenide auf, wobei angenommen wird, daß sich die energetische Lage der Bänder dabei nicht verändert (rigid-band-model) ⁶⁵⁾. Je nach Lage der Bänder zueinander und je nach ihrem Auffüllungsgrad führt dies zu einer Erniedrigung oder Erhöhung der Zustandsdichte und nach der BCS-Theorie ⁹³⁾ damit zu einer Veränderung der Supraleitfähigkeitseigenschaften.

Bezüglich des anisotropen Verhaltens der bisher untersuchten Phasen konnte in mehreren Arbeiten belegt werden, daß es sich dabei nicht um echte zweidimensionale Systeme handelt, sondern daß auch Kopplungen der Schichten untereinander vorhanden sein müssen. Solche Kopplungen lassen sich über den Josephsen-Effekt erklären ^{95/96)}. Es ist zu erwarten, daß diese Ergebnisse zu einer wesentlichen Modifizierung der obigen Vorstellung führen werden.

In einer weiteren Arbeit ¹⁷⁾ wird darauf hingewiesen, daß die bisherigen Modelle nicht alle Effekte der Supraleitfähigkeit erklären können. Die Autoren leiten aus ihren Experimenten (Einlagerung, Beschuß mit Schwerionen, Vergleich der resultierenden Sprungtemperaturen) ab, daß für die Supraleitfähigkeit weniger die spezielle Natur des eingelagerten Moleküls verantwortlich ist als das Ausmaß, mit dem bei der genannten Reaktion Phasenumwandlungen der Chalkogenidschichten unterbunden werden.

Es ist bislang unklar, welchem der genannten Gesichtspunkte die größere Bedeutung zukommt, oder in welchem Ausmaß sie zur beobachteten Gesamterscheinung beitragen.

1.2 Problemstellung

Aus der Literaturübersicht geht hervor, daß die bisher dargestellten ternären Alkaliphasen A_xTaS_2 in Abhängigkeit von der Darstellungsmethode unterschiedliche Sprungtemperaturen aufweisen. Das ist weiter nicht erstaunlich, da die GAMBLE'schen Phasen unter Bedingungen hergestellt sind, bei denen eine partielle Hydrolyse unvermeidlich ist (vgl. Kap. D. 4.2 und Lit.98).

Weiterhin haben mehrere Autoren versucht ^{5 - 8)}, an den organischen Derivaten Beziehungen aufzufinden zwischen den Supraleiteigenschaften und der chemisch-strukturellen Natur dieser Verbindungsklasse. Dabei wurde besonders der Einfluß der Basizität und der Menge der eingelagerten Spezies und der Einfluß der durch die Einlagerung erfolgten Schichtaufweitung studiert. Folgende Gesichtspunkte sind bei der Beurteilung der dabei erhaltenen Ergebnisse zu beachten:

- a) Für die Einlagerung jeder Verbindung oder zumindest jeder Verbindungsklasse mußten die angewandten Reaktionsbedingungen variiert werden. So wurden z. B. Reaktionstemperaturen zwischen Raumtemperatur und ca. 250° C angewandt. Es bleibt offen, welche Veränderungen die Sulfide und die einzulagern-

den Moleküle unter diesen Bedingungen erfahren, und ob die auf so unterschiedliche Weise hergestellten Präparate überhaupt miteinander verglichen werden dürfen.

- b) Nahezu für jede Verbindung findet man ein unterschiedliches Verhältnis Gastmolekül - Wirtsgitter ⁸⁾.
- c) Die Basizität der verschiedenen Gastmoleküle kann stark unterschiedlich sein; von der ersteren hängt jedoch wesentlich die Stärke des Elektronentransfers auf die Chalkogenidschichten ab.

Aufgrund dieser Tatsachen wird klar, warum das vorliegende experimentelle Material sowenig zur Überprüfung der theoretischen Vorstellungen beiträgt und die physikalischen Zusammenhänge nur mangelhaft gedeutet werden können.

Bei den in der vorliegenden Arbeit behandelten ternären Phasen $A_x(H_2O)_yTaS_2$ und $A_x(H_2O)_yNbS_2$ handelt es sich um gut charakterisierte Verbindungen, bei denen infolge des ionischen Aufbaus (s. Kap. D.) die Zahl der in das Leitfähigkeitsband übertragenen Elektronen durch das stöchiometrische Verhältnis Alkalimetall/Übergangsmetall eindeutig festgelegt ist.

Durch die in Teil D. besprochenen Reaktionen Solvation und Ionenaustausch ist eine topotaktische Veränderung dieser Substanzen möglich. Bei der Solvation behält man die Phase A_xMS_2 bei; durch die eingelagerten Lösungsmittelmoleküle kann die Wechselwirkung der Ionen A mit den supraleitenden Schichtpaketen verändert werden. Mit Hilfe der Ionenaustauschreaktion ist es möglich, die Kationen A durch andere positive Ionen zu ersetzen und auf diese Weise neue Supraleiter zugänglich zu machen. Die damit erhältlichen Verbindungen umfassen den Eintausch einer großen Zahl in wässrigem und nichtwässrigem Medium stabiler Kationen, z. B. auch die Derivate organischer Kationen. Die genannten Reaktionen lassen sich unter sehr milden Bedingungen bei Raumtemperatur ausführen. Dadurch ist gewährleistet, daß im Metallsulfidteilgitter bezüglich Stöchiometrie und Struktur keine Veränderungen erfolgen; nach bisherigen Untersuchungen besitzen alle Verbindungen einen prinzipiell ähnlichen Aufbau.

Ausgehend von den vorteilhaften Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit behandelten ternären Phasen sollte eine systematische Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften durchgeführt werden. Darüberhinaus bestand die Absicht, zu prüfen, inwieweit Messungen der Sprungtemperatur zur Klärung chemischer und struktureller Fragestellungen herangezogen werden können.

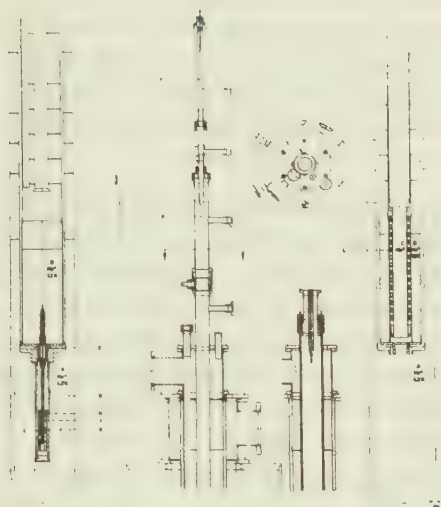
1.3 Meßprinzip

Die Messungen zur Supraleitfähigkeit der in dieser Arbeit untersuchten ternären Phasen wurden am Institut für Tieftemperaturforschung in Garching von Herrn Dr. F. Sernetz ausgeführt. Aus diesem Grunde wird auf eine Schilderung der Meßapparatur verzichtet. Eine genaue Beschreibung liegt in der Dissertation von F. Sernetz vor ⁹⁹⁾. In diesem Rahmen sei lediglich die Planskizze der Meßanordnung wiedergegeben (Abb. 21).

Zu einem besseren Verständnis sei das benutzte Meßprinzip hier kurz erläutert. Das Einsetzen der Supraleitfähigkeit wurde durch die fluxmetrische Messung der Magnetisierung festgestellt. Dieses Prinzip beruht auf dem Meißner-Effekt ⁹³⁾ und läßt sich wie folgt erklären:

Eine metallisch leitende Probe, die von einem äußeren Magnetfeld durchdrungen ist, verdrängt beim Einsetzen der Supraleitfähigkeit dieses Magnetfeld. Das hat eine meßbare Änderung des magnetischen Flusses in dem äußeren Magnetfeld zur Folge. Die kritische Temperatur wird definiert als diejenige Temperatur, bei der der Meißner-Effekt gerade noch aufgelöst werden kann. Sie kann exakter bestimmt werden durch die Extrapolation aus der Temperaturabhängigkeit der maximalen Magnetisierung. Die Meßmethode erlaubt die Erfassung von Magnetisierungsunterschieden von etwa 10^{-2} G.

Eine erhöhte Genauigkeit kann durch die Messung der reversiblen Magnetisierung erhalten werden, die an den Pulverpräparaten sehr gut möglich ist ⁹³⁾.



- A) He⁴-4.2 K-Glasdewar
- B) He⁴-1.2 K-Teil
- C) He³-0.35 K-Teil
- D) He⁴-1.2 K-Vorkühlbad für He³-Teil
- E) Wärmeabfangung
- F) Meßsonden-, Probenschleuse
- G) supraleitende Magnetfeldspule
- H) Meßsonde
- J) Probe
- K) Pick-up-Spulen
- L) Kohle-Adsorptionspumpe

Abb. 21: Meßkryostat 99)

2. Sprungtemperatur und chemisch-strukturelle Eigenschaften

Bei den Versuchen, Zusammenhänge zu finden zwischen den gemessenen T_c -Werten und den in Teil D. erläuterten chemischen Eigenschaften der ternären Sulfidphasen, ist zu beachten, daß jeder gemessene T_c -Wert letztlich ein Resultat aller die Supraleitfähigkeit beeinflussenden Faktoren ist. Im vorliegenden Fall sind dies die Art des Kations zwischen den Schichten, das Ausmaß der Hydratation bzw. der Solvatation und der Hydrolyse, sowie die Stöchiometrie und die Fehlstellenkonzentration der Präparate. Die besondere Schwierigkeit der Diskussion der Meßwerte ergibt sich dadurch, daß sich die erwähnten Effekte gegenseitig überlagern. Bei der folgenden Darstellung der Teilaspekte lassen sich daher Überschneidungen und Idealisierungen nicht vermeiden.

2.1 Hydratation

Da die ternären Phasen bisher nur in ihrer hydratisierten Form erhalten werden konnten, wurden auch nur diese auf ihre Supraleitfähigkeit untersucht. Damit fehlt natürlich eine direkte Information über den Einfluß des nichtsolvatisierten Kations auf die Sprungtemperatur der $\text{TaS}_2^{\text{x-}}$ -Einheiten.

Die Messungen zeigen, daß die T_c -Werte der hydratisierten Phasen nicht konstant sind, sondern sich in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad ändern. So findet man für die Alkaliphasen nach längerem Aufbewahren an Luft die in Tab. 35 aufgeführten T_c -Werte. Der Wert der Li-Phase ist wegen der noch eigens zu besprechenden Besonderheiten (s. Kap. E. 2.5) nicht völlig reproduzierbar. Von der Na- zur Cs-Phase fallen unter diesen Bedingungen die T_c -Werte von 5.41 K (Na) auf 2.75 K (Cs) hin ab.

Wenn jedoch eine saubere Li-Form (s. Kap. E. 2.5) und eine frische Na-Form nach etwa einstündigem Aufbewahren an Luft gemessen werden, findet man für beide Phasen ein T_c von 5.5 K. Denselben Wert kann man auch für die K- und Rb-Phase erreichen, wenn sie sofort nach dem Auswaschen der Proben aus der Salzmatrix - am besten noch leicht feucht - auf ihre Sprungtemperatur geprüft werden. Für Cs wurde in allen Fällen maximal ein T_c -Wert von 3 K gemessen (s. Tab. 35 und 37).

Tab. 35 $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$: Kritische Temperaturen und thermodynamische kritische Felder $H_c(T=0)$ 100)

Kation	T_c (K)		H_c (Oe) ^{a)}
	hergest.	nach	
	Methode I ^{b)}	Methode II ^{b)}	
Li		3.83	170
Na	5.41		250
K	5.25	5.17	230
Rb	4.34	4.40	210
Cs	2.75	2.78	110

- a) zur Temperaturabhängigkeit der kritischen Felder (s. Abb. 23)
- b) Methode I: gewonnen durch Umsetzung des TaS_2 in den entsprechenden Alkalikalogenidschmelzen (vgl. B. 2.3)

Methode II: gewonnen durch Ionenaustausch ausgehend von $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ (vgl. D. 3.1)

Da die Schichtabstände in beiden Meßreihen für alle Alkalikationen gleich sind, kann der Unterschied in den T_c -Werten nur in dem unterschiedlichen Hydratationsgrad der Alkalikationen begründet liegen. Nach den Ausführungen in D.2.1 liegt die Na-Form bei einem Wasserdampfpartialdruck von ca. 9 Torr (entsprechend dem Wasserdampfpartialdruck in Luft eines Raumes) in der Monohydratform vor und zwar knapp unterhalb des Überganges zur Bihydratform (s. Abb. 8, S. 64). Das heißt die monomolekulare Wasserlage ist so dicht wie möglich mit Wassermolekülen besetzt. Dasselbe gilt für die noch besser solvatisierbare Li-Phase. Die Hydratationsneigung der Kationen K, Rb und Cs ist so klein, daß auch unter Wasser nie eine Wasseraufnahme über die erste Hydratstufe hinaus erfolgt. Umgekehrt kann man daraus schließen, daß bei dem Wasserdampfpartialdruck an Luft die Packungsdichte der Wassermoleküle niedriger sein wird als bei den gut solvatisierten Li- und Na-Phasen.

Das obige experimentelle Ergebnis ist dann deutbar, wenn man annimmt, daß nur bei vollständiger Belegung mit Wassermolekülen im Schichtzwischenraum (monomolekulare Lagen vorausgesetzt) eine einheitliche Sprungtemperatur resultiert. Bei den Li- und Na-Phasen ist durch die große Hydratationsneigung diese völlige Belegung der monomolekularen Wasserschicht bei dem Partialdruck an Luft gewährleistet. Für K- und Rb-Phasen kann die völlige Belegung bei hohem Wasserangebot noch erreicht werden, bei der Cs-Phase ist dies offensichtlich nicht mehr möglich.

Bei gleichmäßig guter Hydratation (Monohydratform) wird also der Einfluß der Kationen auf T_c unterdrückt, während mit abnehmender Hydratation das in Abb. 22 dargestellte Maximum zum Ausdruck kommt. Im letzteren Fall dürfte sich das gefundene Ergebnis den

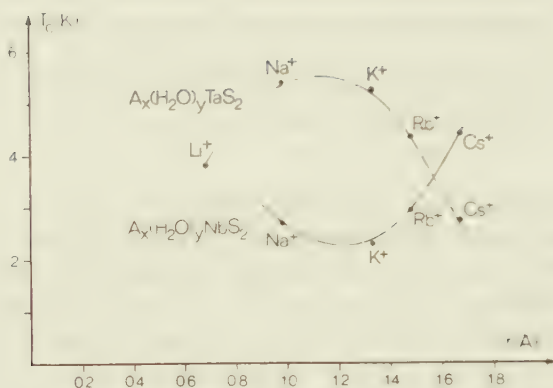


Abb. 22 $A_x(H_2O)_yMS_2$: Kritische Temperaturen T_c in Abhängigkeit vom Ionenradius r für $M = \text{Ta}$ und Nb

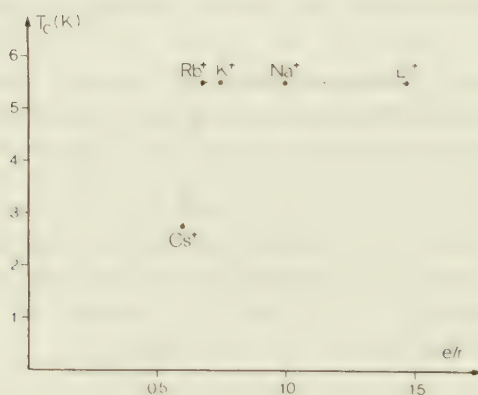


Abb. 23 $A_x(H_2O)_y\text{TaS}_2$: Kritische Temperaturen T_c in Abhängigkeit vom Ladung/Radius-Verhältnis e/r

Werten nähern wie man sie für die unhydratisierten Formen erwarten kann. Diese Feststellung erscheint gerechtfertigt, da von Meyer et al. ⁹⁴⁾ für die durch elektrolytische Reduktion in flüssigem Ammoniak dargestellten Phasen A_xTaS_2 , die sicher wenig oder nicht solvatisiert sind, ebenso ein Maximum an derselben Stelle gefunden wird. Cs besitzt den kleinsten T_C -Wert, eine Tatsache, die mit dem geringen Hydratationsgrad dieser Phase zu erklären ist. Viel deutlicher kann diese Vermutung durch die in Abb. 23 gewählte Darstellung zum Ausdruck gebracht werden. Dort ist T_C gegen das Ladung/Radius-Verhältnis aufgetragen, also einer Größe, die der Hydratationsneigung der Kationen parallel läuft. Man sieht, daß nur bei der schlecht solvatisierbaren Cs-Phase ein niedriger T_C -Wert gefunden wird. An dem niederen T_C -Wert der Cs-Verbindung kann folgender Effekt beteiligt sein: der Ionendurchmesser des Cs^+ ist größer als der Durchmesser eines Wassermoleküls; damit kann vermutlich das Wasser auch bei annähernd vollständiger Hydratation die Wechselwirkung des Kations mit den Metallsulfidschichtpaketen nicht unterbinden.

In vollhydratisiertem Zustand ($d = 12 \text{ \AA}$) zeigen die Li- und Na-Präparate deutlich veränderte T_C -Werte. Beim Na-Präparat sinkt T_C auf 5.2 K. Alle bisher beobachteten Werte verschiedener Na-Präparate liegen zwischen 5.5 und 5.2 K, zeigen also offenbar verschiedene Hydratationsgrade an. Wenn die Proben mit Wasser behandelt werden, sinkt T_C sprunghaft mit der Abstandserhöhung. Wird die Probe anschließend an Luft aufbewahrt, sinkt der Wassergehalt langsam ab, während T_C kontinuierlich zunimmt. Diese Beobachtung stützt klar die Annahme einer Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Hydratationsgrad. Der Übergang von der Mono- zur Bihydratform ist auch in Bezug auf T_C voll reversibel und läßt sich beliebig oft wiederholen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Sprungtemperatur wesentlich empfindlicher auf das Ausmaß der Hydratation, d. h. auf Änderungen der Hydratstruktur, anspricht als die röntgenographische Methode.

Für die an Luft aufbewahrten Alkaliphasen des Nb-Systems findet man die in Tab. 36 wiedergegebenen T_C -Werte. Sie sind zusammen mit den Werten der Ta-Phasen in Abb. 22 gegen den Ionenradius aufgetragen.

Tab. 36 $A_x(H_2O)_yNbS_2$: Kritische Temperaturen

Kation	T_C (K)
Li	-
Na	2.70
K	2.31
Rb	2.98
Cs	4.39

2.2 Hydrolyse

Neben der Hydratation wird die Sprungtemperatur sehr stark durch den Grad der Hydrolyse beeinflusst.

Am deutlichsten sichtbar war dieser Einfluß an zwei Na-Präparaten gleichen Alters. Diese Proben wurden ein Jahr ohne weitere Behandlung nach dem Auswaschen aus der Salzmatrix in einem Exsikkator aufbewahrt. Nach dieser Zeit zeigte eines der Präparate weder in chemischer noch röntgenographischer Hinsicht irgendeine Veränderung, die andere Probe hingegen war nicht mehr zu voller Hydratation fähig und zeigte röntgenographisch ein Erscheinungsbild wie ein durch Hydrolyse zerstörtes Präparat. Entsprechend waren auch die T_C -Werte gänzlich verschieden. Das bessere Präparat besaß nachwievor eine Sprungtemperatur von 5.5 K, während das hydrolysierte Präparat erst bei 4.6 K supraleitend wurde. Die Ursache für den unterschiedlichen Hydrolysegrad, der hier offensichtlich für den Unterschied in den Sprungtemperaturen verantwortlich ist, muß in verschiedenen Reaktionsbedingungen bei der Darstellung der ternären Phasen in der Schmelze be-

gründet sein. Bei frisch hergestellten Präparaten der K- und Rb-Phasen findet man ebenfalls eine derartige Abhängigkeit der T_c -Werte von den Reaktionsbedingungen. Die Präparate verschiedener Ansätze derselben ternären Phasen unterscheiden sich jedoch nur in der Güte der Röntgenaufnahmen im Rückstrahlungsbereich. Darin drückt sich im wesentlichen eine unterschiedliche Störung der Gitterordnung aus. Man kann eine direkte Beziehung herstellen zwischen der Güte der Aufnahmen im Rückstrahlungsbereich und dem gemessenen T_c -Wert. Da nun die Reaktionsbedingungen, wie am Beispiel des Na-Präparates gezeigt wurde, einen unterschiedlichen Hydrolysegrad zur Folge haben, und andererseits die Reaktionsbedingungen zu Präparaten mit verschiedener Gitterordnung führen, läßt sich folgender Zusammenhang aufstellen:

Unterschiedliche Reaktionsbedingungen bei der Darstellung führen zu ternären Sulfidphasen, die sich in der Gitterordnung unterscheiden lassen. Die Störung des Gitters hat einen verschiedenen Hydrolysegrad der Proben zur Folge und bewirkt damit eine Veränderung der Leitfähigkeitseigenschaften.

Dieser Zusammenhang kann durch ein Beispiel belegt werden: eine Rb-Phase ($T_c = 5.5$ K), die in einer Achatreischale zerrieben wurde (Einführung einer Gitterstörung) und über Nacht an Luft stand, zeigt am nächsten Tag nur noch eine Sprungtemperatur von 4.4 K, während eine unbehandelte Vergleichsprobe desselben Ansatzes wieder 5.5 K aufweist.

2.3 Solvation

Neben dem Einfluß des Wassers auf die Sprungtemperatur wurde auch die Wirkung anderer Solventien wie NMF und DMSO untersucht. Im Falle des NMF stellt man für alle Alkaliphasen $A_x(NMF)_yTaS_2$ unabhängig von den Kationen und unabhängig von der Sprungtemperatur der wasserhaltigen Ausgangsphase einen einheitlichen Wert für T_c von 4.6 K (s. Tab. 37) fest. Dies korreliert gut mit der in D. 2.2 beschriebenen einheitlichen

Tab. 37 $A_x(\text{Solv})_y\text{TaS}_2$: Kritische Temperaturen
Solv = H_2O (Monohydratform) und NMF

Kation	T_c (K)	
	H_2O	NMF
Li	5.5	-
Na	5.5	4.58 - 4.61
K	5.53	4.6
Rb	5.52	4.6
Cs	2.75	4.55

Schichtaufweitung von ca. $11 - 12 \text{ \AA}$ für alle Alkalipräparate. Der mögliche Einwand, die einheitliche Sprungtemperatur würde durch den Austausch der Kationen durch Zersetzungsprodukte des NMF verursacht, kann durch die Feststellung entkräftet werden, daß bei sorgfältig eingestelltem Hydratationsgrad auch eine einheitliche Sprungtemperatur gefunden wird, und daß am Na-Präparat der Rückaustausch des NMF gegen Wasser wieder zum T_c -Wert der Na-Verbindung führt.

Das Cs-Präparat ist besonders interessant, da es hier gleich stark solvatisiert ist wie die anderen Phasen und entsprechend auch dieselbe T_c besitzt (s. Kap. D. 2.2). Dieses Verhalten ist ein weiterer Hinweis darauf, daß bei $\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ unvollständige Hydratation eine Ursache für die niedrige Sprungtemperatur ist. Die einheitlichen T_c -Werte bei Hydratation und Solvation mit organischen Lösungsmitteln führen zu der Vermutung, daß möglicherweise doch der Schichtabstand einen entsprechenden Einfluß auf die Sprungtemperatur hat. Am Beispiel der Phase $\text{Na}_x(\text{Solv})_y\text{TaS}_2$ findet man für eine Schichtaufweitung von $\Delta d = 3 \text{ \AA}$ (Monohydratform) ein $T_c = 5.5 \text{ K}$, bei $\Delta d = 6 \text{ \AA}$ (Bihydratform) ein $T_c = 5.2 \text{ K}$ und bei $\Delta d = 11 - 12 \text{ \AA}$ (Solvation) mit NMF ein $T_c = 4.6 \text{ K}$. Dies ergibt exakt eine lineare Abhängigkeit von Δd , wobei mit steigender Schichtaufweitung der T_c -Wert kontinuierlich abnimmt (s. Abb. 24).

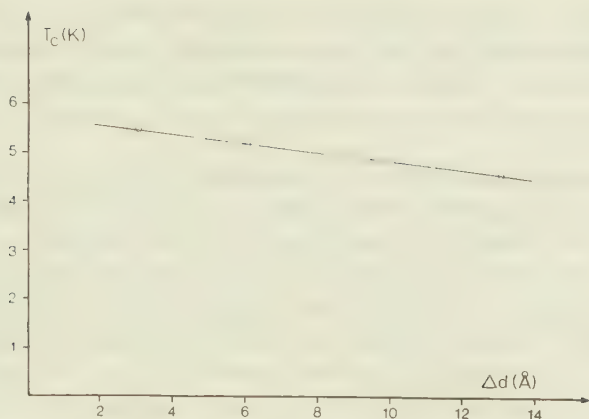


Abb. 24 $\text{Na}_x(\text{Sol})_y\text{MS}_2$: Kritische Temperaturen T_c
in Abhängigkeit von der
erzielten Schichtaufweitung

Die Solvation mit DMSO führt hingegen zu keinem einheitlichen Ergebnis. Man erhält für jede Phase mit unterschiedlichem Kation einen anderen Wert für T_c , wobei auch für eine Phase aus verschiedenen Darstellungsansätzen jeweils ein anderer Wert gefunden wird. Hierin drückt sich die hohe Reaktionsfähigkeit des DMSO aus, die in Abhängigkeit von den Störungen der Ausgangsphase zu einer verschieden starken irreversiblen Veränderung der ternären Phasen führt (vgl. Kap. D. 2.2 und Lit. 76).

2.4 Kationenaustausch

Durch Kationenaustausch hergestellte Präparate der Alkaliphasen haben innerhalb der Fehlergrenze dasselbe T_c wie direkt hergestellte Phasen (s. Tab. 35). Bei den K- und Rb-Präparaten findet man sowohl die Werte wie sie in Tab. 35 angegeben sind als auch T_c -Werte von 5.5 K. Welcher Wert jeweils erreicht wird,

ist abhängig von der Vorbehandlung der Präparate. Werden die Ausgangssubstanzen vor dem Ionenaustausch in der Achatreibschale zerrieben, nehmen sie die Werte der Tab. 35 an. Unterbleibt diese Vorbehandlung, so erhält man die hohen T_c -Werte.

Wenn der Ionenaustausch nicht vollständig ist, stellen die Kurven $H_c = f(T^2)$ keine Geraden dar, sondern sind hyperbolisch gekrümmt. Das Ausmaß der Abweichung von der Geraden ist abhängig vom Grad des Ionenaustausches. Bei geringem Austausch zeigt die Kurve die stärkste Abweichung, wobei der Kurvenast zu steigender Temperatur bei dem Wert die Abszisse schneidet, der für T_c des Ausgangsproduktes zutreffend ist. Je stärker der Austausch fortgeschritten ist, desto besser wird die Annäherung der Kurvenform an eine Gerade. Bei einmaligem Versetzen mit der Austauschlösung ist die Krümmung der Geraden auch von der Natur des einzutauschenden Ions abhängig, und zwar ist sie um so geringer, je besser das einzutauschende Ion von der ternären Phase aufgenommen wird. Man kann also direkt folgende Beziehung formulieren: die Abweichung der Kurve $H_c = f(T^2)$ von der Geraden ist in erster Näherung proportional zur Selektivität der Feststoffphase für ein bestimmtes Kation. Je weniger selektiv ein Kation aufgenommen wird, desto öfter muß die Austauschlösung gewechselt werden, um einen vollständigen Ionenaustausch und damit eine ideale Gerade für die Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes zu erhalten. Dieser Sachverhalt wurde in Kap. D. 3.1 zur Diskussion der Selektivität der ternären Phasen für die Alkali- und Erdalkalionen verwendet.

Am Anfang dieses Kapitels wurde aufgezeigt, daß durch Ionenaustausch erhaltene Präparate dieselbe Sprungtemperatur aufweisen wie die direkt gewonnenen ternären hydratisierten Phasen. Man kann deshalb auch neue, nur durch Ionenaustausch herstellbare Phasen der Supraleitfähigkeitsmessung zugänglich machen. Auf diese Weise wurden die Erdalkaliverbindungen, eine manganhaltige Phase und die Ammoniumformen untersucht. Bei dieser Darstellung ist auf jeden Fall die Gewähr gegeben, daß sich die neuen Präparate in Bezug auf Stöchiometrie und Anordnung und Aufbau der MS_2 -Einheiten von den Alkaliphasen nur

sehr wenig unterscheiden und sich damit besser mit diesen vergleichen lassen. Die erhaltenen Werte der kritischen Temperaturen sind in Tab. 38 zusammengefaßt.

Tab. 38 $A_x(H_2O)_yTaS_2$: Kritische Temperaturen der durch Ionenaustausch dargestellten Phasen

Kation	T_c (K)	Kation	T_c (K)
Mg	3.06	NH_4	3.30
Ca	3.43	$C_8H_{17}NH_3$	3.19
Sr	4.03	Tl	3.49
Ba	3.74	Malachitgrün	3.75
Mn	(paramagn.)		

2.5 Die Phase $Li_x(H_2O)_yTaS_2$

Die Supraleitfähigkeitseigenschaften des Li-Präparates des Ta-Systems sollen hier getrennt behandelt werden, da bei diesem Präparat durch die Oxydationsempfindlichkeit besondere Probleme gegeben sind. So konnte z. B. an Li-Präparaten erst dann eine reproduzierbare Sprungtemperatur gemessen werden, nachdem die Probe mit wässriger LiOH-Lösung aus der Salzmatrix gewaschen wurde, um jedem Austausch von Li^+ gegen Hydroniumionen vorzubeugen.

Bei den ersten Versuchen lagen Produktgemische vor aus binärem Sulfid, ternärer Phase und der 18- $\bar{A}$ -Zwischenstufe. Diese Präparate waren entweder oberhalb 1.3 K nicht supraleitend oder sogar leicht paramagnetisch. Da nun die ternäre Phase und das Ausgangspräparat supraleitend sind, muß dieses merkwürdige Verhalten offenbar durch die 18- $\bar{A}$ -Phase bedingt sein. Je stärker man durch Vorsichtsmaßnahmen (Sauerstoffausschluß, LiOH-Zusatz) die Zerstörung zurückdrängen kann, desto höher wird T_c . Für ein sauberes Li-Präparat mit monomolekularer Wasserschicht beobach-

tet man einen T_c -Wert von 5.5 K. Beim Versetzen mit Wasser (Ausbildung der 2. Hydratschicht) sinkt T_c wesentlich stärker ab als bei der Na-Phase auf einen Wert von $T_c = 3.6$ K. Nach der ersten Dehydratisierung zur Monohydratschichtverbindung erreicht dieses Präparat jedoch nicht mehr den Ausgangswert von 5.5 K. Mit jedem weiteren Hydratationszyklus verschlechtern sich die supraleitenden Eigenschaften in zunehmendem Maße. Der Wert von 3.6 K stimmt nur grob überein mit demjenigen T_c -Wert, der von einer durch Ionenaustausch hergestellten Phase gewonnen wurde.

Wird die Oxydation der Li-Phase quantitativ durchgeführt, dann zeigt das erhaltene TaS_2 einen T_c -Wert von 2 K, der deutlich über dem Wert der durch Gasphasentransport erhaltenen binären Phase liegt. Ähnliche Ergebnisse konnten bei der Deinterkalkation von $TaS_2 \cdot NH_3$ erhalten werden ^{5 - 8}).

3. Physikalische Aspekte

Von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ternären Phasen $A_x(H_2O)_yTiS_2$, $A_x(H_2O)_yTaS_2$ und $A_x(H_2O)_yNbS_2$ sind nur die beiden letzteren Systeme supraleitend. Daß die Ti-Phasen nicht supraleitend sind, kann man durch das rigid-band-model verständlich machen: TiS_2 besitzt durch sein 4-wertiges Ti (d^0) keine freien d-Elektronen, die eine Leitfähigkeit aufrechterhalten konnten, und ist deshalb ein Halbleiter ¹⁾. Durch die Bildung der ternären Phase werden dem Leitfähigkeitsband zwar Elektronen zugeführt, aber offensichtlich trägt dies nicht nennenswert zur Erhöhung der Zustandsdichte bei, und damit bleibt die Probe normalleitend. Es ist jedoch auch möglich, daß die oktaedrische Koordination des Ti in den ternären Phasen für das Ausbleiben der Supraleitfähigkeit verantwortlich ist, wie KREBS ¹⁰¹⁾ aus bindungstheoretischen Vorstellungen ableitet. Eine Stütze für diese Hypothese ist die Tatsache, daß eine ternäre Phase, die durch Umsetzung des 1T - TaS_2 mit einer Lösung von Na in flüssigem Ammoniak gewonnen wurde und

eine verzerrt oktaedrische Koordination des Ta beibehält ⁹⁸⁾, trotz der zur Verfügung stehenden d-Elektronen nicht supra-leitend war.

Da die ternären Phasen unabhängig vom Kation dieselbe Zusammensetzung besitzen (A_xTaS_2 $x = 0.3$; A_xNbS_2 $x = 0.5$) und nach den Ausführungen in Teil D. der ionische Aufbau der Phasen als gesichert gelten kann, ist der Elektronentransfer in erster Näherung für alle Alkaliphasen konstant und die Zustandsdichte mußte nach dem rigid-band-model (infolgedessen) ebenso eine konstante Größe sein. Diese Annahme läßt sich dadurch erhärten, daß bei Nivellierung des Einflusses der Kationen durch Hydratation bzw. Solvatation immer dieselbe Sprungtemperatur gefunden wird unabhängig vom Kation (s. Kap. E. 2.1 und 2.3), wenn man vom Verhalten der Cs-Phase absieht.

Daß nun bei Ta eine Erhöhung und bei Nb eine Erniedrigung der Sprungtemperatur im Vergleich zu den entsprechenden Dichalkogeniden beobachtet wird, kann mit Hilfe des rigid-band-models verständlich gemacht werden. Danach muß die Fermikante im Leitfähigkeitsband so liegen, daß durch die zusätzliche Auffüllung mit Elektronen im Falle des TaS_2 noch eine Erhöhung der Zustandsdichte resultiert, während bei NbS_2 , bei dem durch die Stöchiometrie der ternären Phasen bedingt noch mehr Elektronen zugeführt werden, eine Abnahme der Zustandsdichte eintritt.

Aus Abb. 22 geht nun aber hervor, daß die Kationen bei ungenügender Hydratation einen Einfluß auf die Höhe der Sprungtemperatur ausüben. Dieser Effekt kommt noch deutlicher zum Ausdruck in den T_c -Werten der unhydratisierten Phasen A_xTaS_2 , die von MEYER et al. ⁹⁴⁾ beschrieben wurden. Es gibt bisher in der Literatur keine Erklärung für dieses Phänomen, und es ist absolut unklar, wodurch es verursacht wird. Als mögliche Ursachen für den unterschiedlichen Einfluß der Kationen in nicht oder wenig solvatisierten Phasen auf T_c sind folgende Punkte zu diskutieren: entweder wirken die Kationen auf die sich in den leitenden S-M-S-Einheiten bewegend Cooper-Paare als unterschiedlich starke Streuzentren oder in den verschiedenen Phasen ist die Lage der Leitfähigkeitsbänder im Energietermschema nicht gleich,

und damit nimmt auch die Zustandsdichte verschiedene Werte an.

Alle Präparate sind Typ II Supraleiter, die noch normalleitende Bereiche enthalten ⁹⁰⁾. Sie besitzen im Vergleich zu anderen Typ II Supraleitern relativ hohe kritische Felder, eine Eigenschaft, die sie auch technisch interessant erscheinen läßt (Abb. 25, Tab. 35). Durch ihren Aufbau bedingt, ist außerdem ein "Pinningverhalten" zu erwarten, das eine hohe Stromtragfähigkeit zur Folge hat. Unter Pinningverhalten versteht man die durch Defektstellen, Inhomogenitäten und isolierende Schichten behinderte Bewegung der supraleitenden Flußfäden ⁹⁹⁾, die erst die genannte widerstandslose Tragfähigkeit eines Stromes ermöglicht. Der Aufbau der ternären Phase aus abwechselnd übereinander angeordneten supraleitenden und isolierenden Schichten schafft ideale Voraussetzungen für den Pinningvorgang.

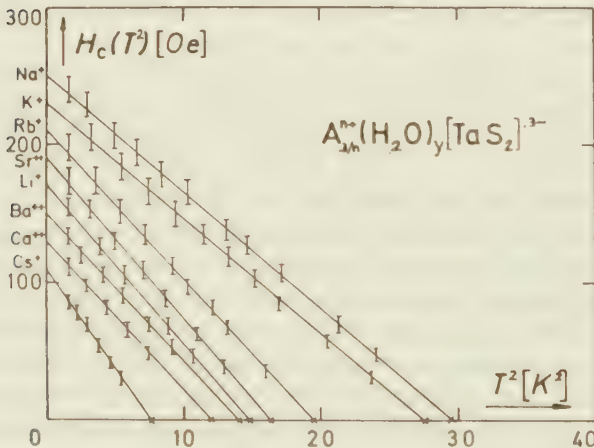


Abb. 25 $A_x(H_2O)_yTaS_2$: Kritische Felder H_c
in Abhängigkeit von der
Temperatur T (K) ¹⁰⁰⁾

Die hier untersuchten ternären Phasen sind mit Sicherheit keine reinen zweidimensionalen Supraleiter, wie die Untersuchung einer manganhaltigen Probe $\text{Mn}_{x/2}(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$ - hergestellt durch Ionenaustausch - zeigt, die nicht mehr supra-leitend, sondern schwach paramagnetisch ist. Wäre die Bedingung echter Zweidimensionalität der Supraleitung erfüllt, dann dürfte die Anwesenheit paramagnetischer Ionen im Schicht-zwischenraum keine Ursache für den Übergang zum normalleitenden Zustand darstellen.

F. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Reduktion bzw. Disproportionierung der Dichalkogenide MS_2 der Titans, Niobs und Tantals in Alkalihalogenidschmelzen, die Lösungsmittel von extrem ionischem Charakter darstellen, führt im Temperaturbereich von 800 - 1000° C zur Bildung ternärer Phasen A_xMS_2 definierter Stöchiometrie (A = Alkalimetall). In diesen Verbindungen bleibt der prinzipielle Aufbau der Übergangsmetallsulfidschichten erhalten; die Alkalimetallatome befinden sich zwischen den zweidimensional unendlichen, weitgehend kovalent gebundenen S-M-S Einheiten. Unter optimalen Reaktionsbedingungen gelingt das Züchten von Einkristallen dieser Phasen bis zu einer Größe von ca. 8 mm Durchmesser. Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt über Redoxreaktionen, wobei in der Schmelze lösliche Übergangsmetallkomplexe beteiligt sein müssen.

Das Syntheseprinzip läßt sich auch auf die Darstellung ähnlicher Phasen von Übergangsmetallen der IV. - VI. Nebengruppe ausdehnen; ebenso führen Reaktionen in Erdalkalihalogenidschmelzen zu entsprechenden ternären Verbindungen. Die Bildungsbedingungen sprechen für eine ionogene Beziehung $A_x^+[MS_2]^{x-}$ zwischen den Hauptgruppenmetallen und den Dichalkogenideinheiten.

Dieser Bindungsvorstellung entsprechend können die ternären Sulfide Wasser aufnehmen unter Bildung von Hydraten $A_x^+(H_2O)_y(MS_2)^{x-}$. Die chemische Reaktionsweise dieser Verbindungen und die durchgeführten Einkristallstrukturuntersuchungen zeigen, daß in den hydratisierten Phasen negativ geladene Dichalkogenidschichten $[MS_2]^{x-}$ vorliegen, zwischen denen sich hydratisierte Kationen A^+ befinden; dabei ist die Struktur der Hydratphase in einfacher Weise korreliert mit dem Ionenradius von A^+ . Die hohe Mobilität der Zwischenschichtkationen ergibt sich aus der Tatsache, daß die letzteren in Anwesenheit von Elektrolytlösungen leicht austauschbar sind gegen andere positiv geladene anorganische oder organische Ionen. Die hydratisierten ternären Phasen besitzen somit ausgeprägten Polyelektrolytcharakter und stellen eine neuartige Klasse kristalliner anorganischer Kationenaustauscher mit

elektronischem Leitvermögen dar. Die Selektivitätskriterien bezüglich der Austauschreaktionen stimmen mit denjenigen nichtleitender Polyelektrolyte überein.

Die Wassermoleküle können durch andere stark polare Lösungsmittel ersetzt werden, wobei solvatisierte Phasen $A_x^+(\text{Solv})_y(\text{MS}_2)^{x-}$ entstehen. Im Falle organischer Solvation hoher Dielektrizitätskonstante bilden sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen intensiv gefärbte kolloide Lösungen der solvatisierten Verbindungen des Titans; elektrophoretische Untersuchungen bestätigen die erwartete negative Ladung der Kolloidteilchen.

Durch die Leitfähigkeitseigenschaften bedingt sind alle untersuchten Systeme redoxaktiv. Sie können in Elektrolytlösungen durch Oxidationsmittel nach



in die binären Chalkogenide MS_2 übergeführt werden. Die Kinetik dieser Reaktion ist abhängig von dem Radius des Zwischenschichtkations und der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

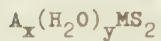
Die hydratisierten ternären Phasen des Niobs und des Tantal sind Typ II Supraleiter mit relativ hohen kritischen Feldern. Obwohl sie im Leitungsverhalten stark anisotrop sind, können sie nur als quasi-zweidimensionale Supraleiter angesehen werden, da Kopplungen der Schichten untereinander vorhanden sind.

Die beobachteten Sprungtemperaturen bei den Tantalphasen sind abhängig von dem Hydratationsgrad und dem Hydrolysegrad der ternären Phasen. Mit Ausnahme der Cs^+ -Phase zeigen alle Alkaliphasen mit monomolekularen Wasserschichten im Schichtzwischenraum eine einheitliche Sprungtemperatur von 5.5 K. Nach Solvation mit N-Methylformamid wird für alle Alkaliphasen eine gleichmäßige Schichtaufweitung von 17 - 19 Å gefunden und entsprechend eine einheitliche kritische Temperatur von 4.6 K. Ein Vergleich der Schichtabstände von Präparaten mit monomolekularen und bimolekularen Wasserschichten sowie mit organischen Solvatschichten (NMF) mit den gemessenen T_c -Werten impliziert eine lineare Abhängigkeit dieser beiden Größen.

G. Anhang

1. Anhang I

Indizierung der Pulverdiagramme der ternären Phasen



A = Li, Na, K, Rb, Cs

M = Ta

Tab. 39 - 43

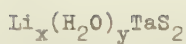
Nb

Tab. 44 - 48

Ti

Tab. 49 - 53

Tab. 39



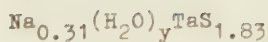
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - K α - Strahlung

Hexagonal a = 3.334 c = 23.294 c/a = 7.0

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 2	4.39	4.38	11.632	11.647
0 0 4	17.49	17.52	5.829	5.824
0 0 6	39.41	39.43	3.883	3.882
1 0 0	71.42	71.29	2.885	2.887
1 0 2	75.51	75.67	2.805	2.802
1 0 3	81.62	81.14	2.698	2.706
1 0 4	88.93	88.81	2.585	2.587
1 0 5	98.07	98.67	2.461	2.454
1 0 6	110.33	110.72	2.321	2.317
1 0 7	124.94	124.95	2.181	2.181
1 0 9	160.28	160.00	1.926	1.927
1 0 11	203.99	203.81	1.707	1.708
0 0 14	214.64	214.66	1.664	1.664
1 1 4	232.09	231.38	1.600	1.603

Tab. 40



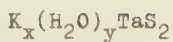
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - K α - Strahlung

Hexagonal $a = 3.327$ $c = 23.628$ $c/a = 7.10$

h k l	$\sin^2 \theta \times 10^3$		d-Werte ($\text{\AA}$)		Intensitäten	
	obs	cal	obs	cal	obs	cal
0 0 2	4.25	4.26	11.826	11.814	520	601.9
0 0 4	16.92	17.03	5.926	5.907	180	80.9
0 0 6	38.56	38.32	3.926	3.938	42	15.8
0 0 8	68.19	68.13	2.952	2.954	6	5.9
1 0 0		71.58		2.881		
1 0 1	71.98	72.65	2.873	2.860	48	68.4
1 0 2	75.98	75.84	2.796	2.799	20	4.3
1 0 3	81.38	81.16	2.702	2.706	30	57.6
1 0 4	88.68	88.62	2.589	2.590	9	18.1
1 0 5	98.07	98.20	2.462	2.460	54	43.4
0 0 10	106.80	106.45	2.359	2.363	18	5.0
1 0 6	110.06	109.91	2.324	2.325	3	30.6
1 0 7	123.79	123.74	2.191	2.191	36	31.6
1 0 8	139.72	139.71	2.062	2.062	1	26.4
0 0 12	153.77	153.29	1.966	1.969	12	5.4
1 0 9	158.20	157.81	1.938	1.941	24	21.7
1 0 10	177.94	178.03	1.828	1.827	2	12.7
1 0 11	200.66	200.39	1.721	1.722	12	15.1
0 0 14	208.94	208.64	1.687	1.688	10	5.1
1 1 0	215.18	214.75	1.662	1.664	30	16.0
1 1 2	219.68	219.01	1.645	1.647	30	26.3
1 1 4	232.46	231.78	1.599	1.601	20	15.4

Tab. 41



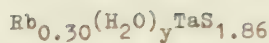
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - $K\alpha$ - Strahlung

Hexagonal a = 3.348 c = 18.18 c/a = 543

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 2	7.00	7.18	9.213	9.092
0 0 4	28.17	28.75	4.593	4.546
0 0 6	64.39	64.70	3.038	3.031
1 0 0	71.64	70.74	2.880	2.898
1 0 3	86.21	86.95	2.625	2.614
1 0 4	98.46	99.54	2.457	2.443
0 0 8	114.33	115.02	2.280	2.273
1 0 6	134.92	135.52	2.099	2.093
1 0 7	158.36	158.84	1.937	1.934
0 0 10	180.28	179.79	1.816	1.818
1 0 8	185.51	185.85	1.790	1.788
1 1 0	211.43	212.32	1.677	1.673
1 0 9	215.72	216.44	1.660	1.657
1 1 2	219.68	219.68	1.645	1.645
1 1 4	240.99	240.99	1.570	1.570
0 0 12	259.51	258.93	1.513	1.515
1 1 6	276.90	276.90	1.465	1.465
2 0 1	284.15	285.14	1.446	1.444
1 0 11	288.69	288.30	1.435	1.436
2 0 3	298.63	299.43	1.409	1.411
2 0 4	312.29	311.89	1.379	1.380
2 0 5	328.17	328.17	1.346	1.346
1 1 10	393.48	392.21	1.229	1.231

Tab. 42



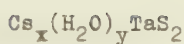
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - $K\alpha$ - Strahlung

Hexagonal $a = 3.332$ $c = 18.18$ $c/a = 5.46$

h k l	$\sin^2 \psi \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 2	7.07	7.19	9.165	9.091
0 0 4	28.68	28.76	4.552	4.545
0 0 6	64.82	64.72	3.028	3.030
1 0 1	73.57	73.19	2.842	2.849
1 0 4	100.42	100.16	2.433	2.436
0 0 8	115.30	115.06	2.270	2.273
1 0 6	136.56	136.11	2.086	2.090
1 0 7	158.68	159.48	1.935	1.930
0 0 10	179.95	179.77	1.817	1.818
1 0 8	186.70	186.45	1.784	1.785
1 1 0	213.93	214.18	1.667	1.666
1 1 2	221.85	221.37	1.637	1.638
1 1 4	242.86	242.95	1.564	1.564
0 0 12	258.55	258.87	1.516	1.515
1 1 6	279.64	278.90	1.458	1.456
2 0 1	287.51	287.38	1.438	1.438
2 0 3	301.43	301.76	1.404	1.403
2 0 4	314.33	314.34	1.375	1.375
1 1 8	328.99	329.24	1.344	1.344
2 0 6	350.48	350.30	1.302	1.302
2 0 7	372.70	373.67	1.263	1.261

Tab. 43



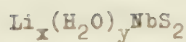
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - K α - Strahlung

Hexagonal a = 3.32 c = 18.53 c/a = 5.58

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 2	6.86	6.92	9.309	9.267
0 0 4	27.74	27.68	4.629	4.634
1 0 1	73.00	73.63	2.853	2.841
1 0 2	79.24	78.82	2.739	2.746
1 0 3	88.43	87.47	2.592	2.607
1 0 4	99.63	99.58	2.442	2.443
0 0 8	110.88	110.72	2.315	2.317
1 0 5	115.02	115.15	2.273	2.272
1 0 6	134.32	134.18	2.103	2.104
1 0 7	157.41	156.67	1.943	1.948
0 0 10	172.30	173.00	1.857	1.853
1 0 8	182.63	182.62	1.804	1.804
1 1 0	215.36	215.69	1.661	1.660
1 1 2	222.40	222.61	1.635	1.634
1 1 4	243.04	243.37	1.564	1.563
0 0 12	250.00	249.12	1.542	1.544

Tab. 44



Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - $K\alpha$ - Strahlung

Hexagonal $a = 3.347$ $c = 22.82$ $c/a = 6.82$

h k l	$\sin^2 \theta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 2	4.57	4.56	11.407	11.410
0 0 4	18.30	18.26	5.698	5.705
0 0 6	41.12	41.08	3.801	3.803
1 0 0	70.97	70.72	2.894	2.899
1 0 2	75.28	75.29	2.810	2.810
1 0 3	81.14	80.99	2.706	2.709
1 0 5	99.37	99.25	2.445	2.447
0 0 10	114.19	114.12	2.281	2.282
1 0 7	126.39	126.64	2.168	2.166
0 0 12	163.82	164.33	1.905	1.902
1 1 2	217.16	216.73	1.654	1.656
0 0 14	223.30	223.67	1.631	1.630
1 1 4	229.51	230.42	1.609	1.606
2 0 3	293.45	293.16	1.423	1.424
2 0 5	311.48	311.42	1.381	1.381

Tab. 45



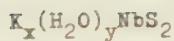
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - K α - Strahlung

Hexagonal a = 3.344 c = 23.37 c/a = 6.99

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte ($\text{\AA}$)		Intensitäten	
	obs	cal	obs	cal	obs	cal
0 0 2	4.33	4.35	11.710	11.688	500	692
0 0 4	17.38	17.40	5.848	5.844	150	70
0 0 6	39.24	39.15	3.892	3.896	21	6
1 0 0	70.97	70.85	2.894	2.896	42	2
1 0 1	72.66	71.94	2.860	2.874	36	52
1 0 3	80.55	80.64	2.716	2.715	15	45
1 0 4	88.31	88.25	2.594	2.595	9	13
1 0 5	97.94	98.04	2.463	2.46.2	72	33
0 0 10	109.24	108.76	2.332	2.338	12	2
1 0 7	124.22	124.14	2.187	2.188	48	24
1 0 9	159.00	158.95	1.933	1.934	30	16
1 0 10	179.61	179.61	1.819	1.819	5	17
1 1 0	212.50	212.56	1.672	1.672	42	18
1 1 2	216.98	216.91	1.655	1.655	24	27
1 1 4	229.88	229.96	1.608	1.607		
1 1 6	251.70	251.71	1.537	1.53.6		
0 0 16	278.07	278.41	1.462	1.461		
2 0 1	284.35	284.50	1.446	1.445	sehr	
2 0 5	310.68	310.60	1.383	1.383		
1 0 15	316.75	315.55	1.369	1.372	schwach	
2 0 7	336.39	336.70	1.329	1.328		
0 0 18	351.52	352.37	1.300	1.299		
1 1 12	369.75	369.17	1.268	1.269		
2 0 11	414.04	415.01	1.198	1.197		

Tab. 46



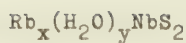
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - $K\alpha$ - Strahlung

Hexagonal $a = 3.349$ $c = 17.813$ $c/a = 5.26$

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 2	7.45	7.49	8.934	8.906
0 0 4	29.86	29.97	4.461	4.453
1 0 0	71.42	70.63	2.885	2.901
1 0 2	78.30	78.13	2.755	2.758
1 0 3	87.94	97.49	2.600	2.606
1 0 4	100.94	100.60	2.426	2.430
0 0 8	119.23	119.87	2.233	2.227
1 0 6	138.22	138.06	2.074	2.075
1 0 7	162.85	162.41	1.910	1.913
1 0 8	189.43	190.50	1.771	1.766
1 1 0	211.07	211.90	1.678	1.675
1 1 2	218.96	219.40	1.647	1.646
1 1 4	240.24	241.87	1.573	1.567
0 0 12	270.68	269.70	1.482	1.484
2 0 1	286.32	284.41	1.441	1.445
1 0 11	297.43	297.26	1.414	1.414
2 0 4	312.29	312.51	1.379	1.379
2 0 6	349.65	349.97	1.304	1.303
1 1 10	400.32	399.20	1.218	1.220

Tab. 47



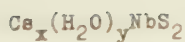
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - $K\alpha$ - Strahlung

Hexagonal $a = 3.334$ $c = 17.956$ $c/a = 5.39$

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 2	7.15	7.37	9.118	8.978
0 0 4	30.15	29.49	4.439	4.489
1 0 0	71.87	71.29	2.876	2.887
1 0 2	78.77	78.67	2.747	2.749
1 0 3	87.44	87.88	2.607	2.600
1 0 4	100.68	100.78	2.430	2.428
0 0 8	118.67	117.97	2.238	2.244
1 0 6	137.31	137.65	2.080	2.078
1 0 8	188.74	189.26	1.774	1.772
1 1 0	212.50	213.88	1.672	1.667
1 0 9	220.40	220.60	1.642	1.641
0 0 12	265.26	265.43	1.497	1.496
2 0 0	285.53	285.17	1.443	1.444
2 0 1	288.69	287.01	1.435	1.439
2 0 5	330.63	331.25	1.341	1.339
1 1 10	396.04	398.21	1.225	1.222

Tab. 48



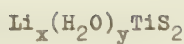
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - K α - Strahlung

Hexagonal a = 3.344 c = 18.355 c/a = 5.49

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 2	7.07	7.06	9.165	9.178
0 0 4	28.39	28.22	4.575	4.489
1 0 1	72.54	72.61	2.862	2.861
1 0 3	87.44	86.72	2.607	2.618
1 0 4	98.59	99.07	2.455	2.449
0 0 8	113.08	112.89	2.292	2.294
1 0 6	134.62	134.35	2.101	2.103
1 0 7	158.04	157.28	1.939	1.944
0 0 10	175.94	176.39	1.838	1.836
1 0 8	183.99	183.74	1.797	1.798
1 1 0	211.78	212.54	1.675	1.672
1 1 2	219.32	219.60	1.646	1.645
1 1 4	240.24	240.76	1.573	1.571
0 0 12	254.55	254.00	1.528	1.530
1 0 11	284.35	284.28	1.446	1.446
2 0 3	300.63	299.26	1.406	1.409
2 0 4	311.08	311.61	1.382	1.381
1 0 12	324.49	324.85	1.353	1.353
0 0 14	345.08	345.73	1.312	1.311
1 1 10	386.67	388.93	1.240	1.236

Tab. 49



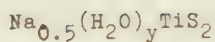
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - $K\alpha$ - Strahlung

Hexagonal $a = 3.383$ $c = 11.401$ $c/a = 3.37$

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 1	4.57	4.57	11.407	11.401
0 0 2	18.18	18.29	5.717	5.701
0 0 4	73.22	73.15	2.849	2.850
1 0 2	87.69	87.53	2.603	2.606
1 0 3	110.60	110.39	2.318	2.320
1 0 4	142.76	142.39	2.040	2.043
1 0 5	183.99	183.54	1.797	1.799
0 0 7	222.58	224.02	1.634	1.629
1 0 6	235.04	233.83	1.590	1.594
2 0 0	276.12	276.97	1.467	1.465
0 0 8	292.65	292.59	1.425	1.425

Tab. 50



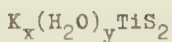
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - K α - Strahlung

Hexagonal a = 3.432 c = 11.425 c/a = 3.33

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)		Intensitäten	
	obs	cal	obs	cal	obs	cal
0 0 1	4.45	4.55	11.556	11.425	320	457
0 0 2	17.95	18.21	5.754	5.713	60	58
1 0 0	67.21	67.26	2.974	2.973	1	5
1 0 1	71.87	71.81	2.876	2.877	18	7
1 0 2	85.48	85.47	2.637	2.637	84	0
1 0 3	108.42	108.23	2.341	2.343	20	1
1 0 4	139.90	140.10	2.061	2.060	36	18
0 0 6	162.20	163.90	1.914	1.904	2	1
1 0 5	181.29	181.08	1.811	1.812	10	15
1 1 0	201.89	201.78	1.716	1.716	30	21
1 1 1	206.43	206.33	1.697	1.697	12	9
1 1 2	220.40	219.99	1.642	1.644	6	5
1 0 6	231.35	231.16	1.603	1.603	10	15
2 0 1	273.00	273.59	1.475	1.474		
2 0 2	287.51	287.25	1.438	1.438	sehr	
2 0 3	309.46	310.01	1.386	1.385	schwach	
2 0 4	343.00	341.88	1.316	1.318		

Tab. 51



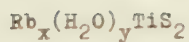
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - $K\alpha$ - Strahlung

Hexagonal $a = 3.449$ $c = 8.858$ $c/a = 2.57$

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 1	7.37	7.57	8.979	8.858
0 0 2	30.15	30.29	4.439	4.429
0 0 3	67.86	68.16	2.959	2.953
1 0 1	73.00	74.19	2.853	2.830
1 0 2	96.39	96.91	2.483	2.476
1 0 3	135.22	134.77	2.096	2.099
0 0 5	189.77	189.34	1.770	1.772
1 1 0	198.74	199.84	1.729	1.725
1 1 1	206.81	207.41	1.695	1.693
2 0 2	297.43	296.75	1.414	1.415
1 0 6	337.63	339.26	1.327	1.324

Tab. 52



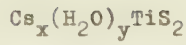
Debye-Scherrer-Aufnahme

Cu - K α - Strahlung

Hexagonal a = 3.456 c = 8.911 c/a = 2.57

h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 1	7.33	7.48	9.002	8.911
0 0 2	29.71	29.94	4.473	4.455
0 0 3	67.21	67.36	2.974	2.970
1 0 1	72.77	73.83	2.858	2.837
1 0 2	95.75	96.28	2.491	2.484
0 0 4	120.08	119.76	2.225	2.228
1 0 3	133.73	133.71	2.108	2.108
0 0 5	187.38	187.12	1.781	1.782
1 1 0	199.09	199.03	1.728	1.728
1 1 1	206.11	206.52	1.698	1.696
2 0 1	273.00	272.86	1.475	1.476
2 0 2	296.63	295.32	1.415	1.419
1 0 6	335.57	335.80	1.330	1.330

Tab. 53



Debye-Scherrer-Aufnahme

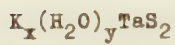
Cu - $K\alpha$ - Strahlung

Hexagonal $a = 3.46$ $c = 9.19$ $c/a = 2.65$

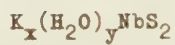
h k l	$\sin^2 \vartheta \times 10^3$		d - Werte (Å)	
	obs	cal	obs	cal
0 0 1	6.98	7.09	9.231	9.19
0 0 2	28.24	28.10	4.587	4.599
1 0 2	95.75	95.65	2.491	2.492
1 0 3	131.66	130.77	2.125	2.132
1 1 0	202.59	202.59	1.713	1.713
1 1 2	210.36	209.65	1.681	1.684

2. Anhang II

Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren von



Tab. 54



Tab. 55

Tabelle 54

Tabelle 55

Tab. 54

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
0	1	0	25	20	1	2	5	62	63	-1	4	10	16	16
1	1	0	152	145	-1	3	5	70	63	0	1	11	64	67
-1	2	0	141	145	0	3	5	5	0	0	2	11	56	57
0	2	0	20	20	1	3	5	50	49	1	2	11	47	49
1	2	0	19	17	-1	4	5	49	49	-1	3	11	46	49
2	2	0	90	88	0	4	5	42	44	0	3	11	6	0
-1	3	0	20	17	0	0	6	66	81	1	3	11	37	40
0	3	0	101	101	0	1	6	95	95	-1	4	11	42	40
1	3	0	16	13	1	1	6	64	68	0	0	12	115	115
-2	4	0	81	88	-1	2	6	87	68	0	1	12	15	16
-1	4	0	14	13	0	2	6	78	75	1	1	12	89	95
0	4	0	16	12	1	2	6	63	63	-1	2	12	99	95
0	1	1	93	99	2	2	6	41	43	0	2	12	13	13
0	2	1	77	79	-1	3	6	72	63	1	2	12	11	11
1	2	1	69	67	0	3	6	47	48	2	2	12	60	63
-1	3	1	66	67	1	3	6	51	48	-1	3	12	11	11
0	3	1	12	0	-2	4	6	58	43	0	3	12	68	71
1	3	1	56	52	-1	4	6	49	48	1	3	12	10	9
-1	4	1	51	52	0	4	6	42	42	-2	4	12	68	63
0	4	1	46	47	0	1	7	85	84	-1	4	12	8	9
0	0	2	173	180	0	2	7	68	69	0	1	13	52	58
0	1	2	40	43	1	2	7	57	59	0	2	13	51	50
1	1	2	125	125	-1	3	7	67	59	1	2	13	42	44
-1	2	2	162	125	0	3	7	4	0	-1	3	13	43	44
0	2	2	38	36	1	3	7	46	47	1	3	13	34	36
1	2	2	32	30	-1	4	7	47	47	-1	4	13	39	36
2	2	2	77	76	0	4	7	39	42	0	0	14	73	83
-1	3	2	31	30	0	0	8	113	98	0	1	14	25	27
0	3	2	86	87	0	1	8	70	66	1	1	14	68	70
1	3	2	27	23	1	1	8	74	79	-1	2	14	70	70
-2	4	2	80	76	-1	2	8	92	79	0	2	14	25	23
-1	4	2	23	23	0	2	8	51	53	1	2	14	21	20
0	4	2	23	20	1	2	8	44	45	2	2	14	46	47
0	1	3	92	96	2	2	8	48	50	-1	3	14	21	20
0	2	3	75	77	-1	3	8	50	45	0	3	14	53	53
-1	2	3	67	66	0	3	8	55	57	-2	4	14	49	47
0	3	3	70	66	1	3	8	34	35	0	1	15	51	50
0	3	3	8	0	-2	4	8	61	50	0	2	15	42	43
1	3	3	53	51	-1	4	8	35	35	1	2	15	39	39
-1	4	3	51	51	0	1	9	78	75	-1	3	15	41	39
0	4	3	44	46	0	2	9	62	63	0	3	15	6	0
0	0	4	143	111	1	2	9	51	55	0	0	16	51	50
0	1	4	94	85	-1	3	9	62	55	0	1	16	41	42
1	1	4	85	87	1	3	9	41	43	1	1	16	41	43
-1	2	4	122	87	-1	4	9	44	43	-1	2	16	42	43
0	2	4	67	65	0	0	10	108	120	0	2	16	31	36
1	2	4	55	55	0	1	10	25	29	1	2	16	34	32
2	2	4	52	54	1	1	10	90	97	-1	3	16	34	32
-1	3	4	59	55	-1	2	10	105	97	0	3	16	34	33
0	3	4	59	61	0	2	10	23	24	0	1	17	42	42
1	3	4	45	41	1	2	10	19	21	0	2	17	31	37
-2	4	4	75	54	2	2	10	60	63	1	2	17	35	33
-1	4	4	42	41	-1	3	10	22	21	-1	3	17	36	33
0	4	4	35	37	0	3	10	68	71	0	0	18	31	36
0	1	5	92	91	1	3	10	16	16	0	1	18	38	41
2	5	5	73	74	-2	4	10	74	63	1	1	18	30	31

Tab. 54, Fortsetzung

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
-1	2	18	32	31	-1	3	29	12	10
0	2	18	35	36	0	0	30	13	10
1	2	18	32	31	0	1	30	14	11
-1	3	18	32	31	1	1	30	12	9
0	3	18	23	25	-1	2	30	15	9
0	1	19	37	35	0	2	30	12	10
0	2	19	33	31					
1	2	19	32	28					
-1	3	19	32	28					
0	0	20	39	39					
0	1	20	24	25					
1	1	20	24	34					
-1	2	20	36	34					
0	2	20	22	22					
1	2	20	19	19					
-1	3	20	20	19					
0	1	21	32	29					
0	2	21	29	26					
0	0	22	42	44					
0	1	22	10	9					
1	1	22	39	38					
-1	2	22	40	38					
0	2	22	8	8					
0	1	23	26	23					
0	2	23	24	21					
0	0	24	38	37					
0	1	24	7	5					
0	1	25	23	19					
0	2	25	22	17					
1	2	25	19	16					
-1	3	25	19	16					
0	3	25	7	0					
0	0	26	26	24					
0	1	26	9	9					
1	1	26	25	22					
-1	2	26	26	22					
0	2	26	10	8					
1	2	26	12	8					
-1	3	26	10	8					
0	3	26	21	18					
0	1	27	19	15					
0	2	27	17	14					
1	2	27	17	13					
-1	3	27	15	13					
0	3	27	7	0					
0	0	28	14	13					
0	1	28	15	13					
1	1	28	15	12					
-1	2	28	14	12					
0	2	28	14	11					
1	2	28	13	10					
-1	3	28	13	10					
0	1	29	15	12					
0	2	29	14	11					
1	2	29	14	10					

Tab. 55

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	1	0	13	16	2	3	3	18	19	-2	6	1	12	13
1	1	0	82	84	-1	4	3	22	23	-1	6	1	12	12
-1	2	0	101	84	0	4	3	21	21	0	6	1	5	0
0	2	0	11	9	2	4	3	13	13	1	6	1	8	2
1	2	0	8	8	3	4	3	10	10	2	6	1	7	6
2	2	0	46	49	-2	5	3	18	19	-3	7	1	10	10
-1	3	0	8	8	0	5	3	15	15	0	7	1	7	7
0	3	0	54	57	1	5	3	12	12	1	7	1	4	0
1	3	0	7	6	2	5	3	3	0	0	0	2	74	104
2	3	0	5	4	3	5	3	6	7	0	1	2	7	9
3	3	0	25	26	-2	6	3	13	13	1	1	2	59	64
-2	4	0	52	49	-1	6	3	11	12	-1	2	2	77	64
-1	4	0	7	6	1	6	3	8	8	0	2	2	11	8
0	4	0	6	5	2	6	3	7	6	1	2	2	7	6
1	4	0	33	33	-3	7	3	9	10	2	2	2	36	38
2	4	0	3	2	0	7	3	7	7	-1	3	2	7	6
3	4	0	3	1	0	0	4	59	38	0	3	2	43	44
4	4	0	13	13	0	1	4	62	53	1	3	2	5	5
-2	5	0	6	4	1	1	4	29	28	2	3	2	5	4
-1	5	0	31	33	-1	2	4	39	28	3	3	2	20	21
1	5	0	4	2	0	2	4	38	39	-2	4	2	42	38
2	5	0	17	17	1	2	4	32	32	-1	4	2	6	5
-3	6	0	24	26	2	2	4	16	17	0	4	2	5	4
-2	6	0	4	2	-1	3	4	35	32	1	4	2	26	26
0	6	0	19	19	0	3	4	18	19	2	6	4	6	6
-2	7	0	16	17	1	3	4	24	24	-1	7	4	8	8
1	7	0	10	9	2	3	4	18	19	0	7	4	7	6
0	1	1	54	53	3	3	4	10	10	0	1	5	51	48
0	2	1	38	39	-2	4	4	20	17	0	2	5	37	36
1	2	1	30	32	1	4	4	24	24	1	2	5	29	30
-1	3	1	30	32	0	4	4	21	21	-1	3	5	32	30
0	3	1	2	0	1	4	4	12	12	0	3	5	3	0
1	3	1	23	24	2	4	4	13	13	1	3	5	22	23
2	3	1	17	19	3	4	4	10	9	2	3	5	17	18
2	4	2	4	3	4	4	4	5	5	-1	4	5	23	23
3	4	2	3	2	-2	5	4	20	19	0	4	5	20	20
4	4	2	10	10	-1	5	4	11	12	1	4	5	3	0
-2	5	2	5	4	0	5	4	15	15	2	4	5	12	13
-1	5	2	24	26	1	5	4	12	12	3	4	5	9	9
0	5	2	3	3	2	5	4	7	7	-2	5	5	19	18
1	5	2	4	3	3	5	4	7	6	0	5	5	14	14
2	5	2	13	13	-3	6	4	9	10	1	5	5	12	12
-3	6	2	19	21	-2	6	4	13	13	2	5	5	3	0
-2	6	2	4	3	-1	6	4	11	12	3	5	5	7	6
-1	6	2	5	3	0	6	4	7	8	-2	6	5	12	13
0	6	2	15	15	1	6	4	7	8	-1	6	5	12	12
1	6	2	5	2	-1	4	1	22	24	1	6	5	8	8
2	6	2	4	2	0	4	1	20	21	2	6	5	7	6
-2	7	2	11	13	1	4	1	4	0	0	7	5	7	6
0	7	2	3	2	2	4	1	13	13	1	7	5	3	0
1	7	2	9	8	3	4	1	9	10	0	1	6	65	65
0	1	3	53	51	-2	5	1	18	19	1	1	6	12	13
0	2	3	38	38	0	5	1	15	15	-1	2	6	15	13
1	2	3	30	31	1	5	1	12	12	0	2	6	50	49
-1	3	3	32	31	2	5	1	4	0	1	2	6	39	41
1	3	3	22	23	3	5	1	7	7	2	2	6	7	8

Tab. 55, Fortsetzung

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
-1	2	6	44	41	1	2	8	19	18	3	3	10	19	19
0	2	6	9	9	2	2	8	14	14	-2	4	10	40	35
1	2	6	20	31	3	2	8	11	11	-1	4	10	3	1
2	2	6	23	24	-2	4	8	22	19	0	4	10	3	1
3	2	6	6	6	-1	4	8	19	18	1	4	10	24	24
-2	4	6	8	8	0	4	8	16	16	2	4	10	4	1
-1	4	6	31	31	1	4	8	13	14	4	4	10	9	9
0	4	6	27	27	2	4	8	11	10	-2	5	10	5	1
1	4	6	7	7	3	4	8	7	7	-1	5	10	25	24
2	4	6	17	16	4	4	8	6	6	0	5	10	3	1
3	4	6	11	12	-2	5	8	15	14	1	5	10	4	1
4	4	6	5	3	-1	5	8	13	14	2	5	10	12	13
-2	5	6	25	24	0	5	8	11	11	3	5	10	4	1
-1	5	6	7	7	1	5	8	9	9	-3	6	10	20	19
0	5	6	19	18	2	5	8	7	8	0	6	10	14	14
1	5	6	14	15	3	5	8	5	5	1	6	10	3	1
2	5	6	4	4	-3	6	8	11	11	-2	7	10	12	13
3	5	6	9	8	-2	6	8	10	10	0	1	11	34	35
-2	6	6	17	16	-1	6	8	9	9	0	2	11	28	29
-1	6	6	14	15	0	6	8	8	8	1	2	11	24	25
0	6	6	6	4	1	6	8	6	6	-1	3	11	25	25
1	6	6	10	9	2	6	8	5	4	0	3	11	2	0
2	6	6	8	7	-3	7	8	9	7	1	3	11	15	19
-1	7	6	10	9	-2	7	8	9	8	2	3	11	15	15
0	7	6	8	8	0	7	8	6	5	-1	4	11	20	19
0	1	7	46	44	1	7	8	5	4	0	4	11	16	17
0	2	7	35	24	0	1	9	41	39	2	4	11	11	11
1	2	7	28	29	0	2	9	32	31	3	4	11	8	8
-1	2	7	31	29	1	2	9	26	27	-2	5	11	17	15
0	2	7	3	0	-1	3	9	29	27	-1	5	11	4	0
1	2	7	21	22	1	3	9	20	21	0	5	11	12	12
2	2	7	16	17	2	3	9	16	16	1	5	11	9	10
-1	4	7	22	22	-1	4	9	21	21	3	5	11	5	6
0	4	7	19	19	0	4	9	18	18	-2	6	11	9	11
1	4	7	3	0	2	4	9	11	12	-1	6	11	10	10
2	4	7	12	12	3	4	9	8	9	0	6	11	3	0
3	4	7	9	9	-2	5	9	18	16	1	6	11	7	7
-2	5	7	18	17	0	5	9	13	13	2	6	11	5	5
0	5	7	14	14	1	5	9	11	11	-3	7	11	11	8
1	5	7	11	11	3	5	9	6	6	0	7	11	5	6
3	5	7	7	6	-2	6	9	12	12	0	0	12	74	69
-2	6	7	13	12	-1	6	9	11	11	0	1	12	4	7
-1	6	7	11	11	0	6	9	4	0	1	1	12	55	56
1	6	7	8	7	1	6	9	7	7	-1	2	12	56	56
2	6	7	7	6	2	6	9	6	5	0	2	12	7	6
-3	7	7	12	9	-3	7	9	12	9	1	2	12	5	5
0	7	7	7	6	0	7	9	6	6	2	2	12	36	37
0	0	8	55	40	0	0	10	58	69	-1	2	12	7	5
0	1	8	42	36	0	1	10	4	2	0	2	12	41	42
1	1	8	32	30	1	1	10	52	54	1	2	12	4	3
-1	2	8	38	30	-1	2	10	56	54	2	2	12	5	2
0	2	8	28	28	0	2	10	3	1	3	2	12	21	20
1	2	8	24	24	1	2	10	4	1	-2	4	12	41	37
2	2	8	19	19	2	2	10	34	35	-1	4	12	5	3
-1	2	8	26	24	-1	3	10	3	1	1	4	12	25	25
0	2	8	21	22	0	3	10	40	40	2	4	12	4	1

Tab. 55, Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	4	12	9	10	-3	6	14	11	13	0	1	17	22	23
-2	5	12	3	2	0	6	14	9	10	0	2	17	19	20
-1	5	12	26	25	2	6	14	3	2	1	2	17	16	18
0	5	12	4	1	0	7	14	4	2	-1	3	17	16	18
1	5	12	3	1	0	1	15	25	27	0	3	17	4	0
2	5	12	14	13	0	2	15	22	23	1	3	17	13	14
-3	6	12	22	20	1	2	15	19	20	2	3	17	10	11
0	6	12	15	15	-1	2	15	19	20	-1	4	17	12	14
1	6	12	4	0	1	3	15	15	16	0	4	17	11	13
-2	7	12	12	13	2	3	15	12	13	1	4	17	4	0
0	1	13	29	31	-1	4	15	14	16	2	4	17	6	8
0	2	13	24	26	0	4	15	14	14	3	4	17	5	6
1	2	13	21	22	1	4	15	4	0	-2	5	17	10	11
-1	2	13	21	22	2	4	15	8	9	-1	5	17	4	0
0	2	13	3	0	3	4	15	6	7	0	5	17	9	9
1	2	13	16	18	-2	5	15	11	13	1	5	17	7	7
2	2	13	13	14	0	5	15	10	10	3	5	17	5	4
-1	4	13	16	18	1	5	15	8	8	0	6	17	3	0
0	4	13	14	16	3	5	15	4	5	1	6	17	2	5
2	4	13	9	10	-1	6	15	5	8	2	6	17	4	4
3	4	13	7	7	1	6	15	6	6	0	7	17	5	4
-2	5	13	12	14	2	6	15	5	4	0	0	18	8	9
0	5	13	11	11	-1	7	15	10	6	0	1	18	27	29
1	5	13	8	9	0	7	15	4	5	1	1	18	6	8
3	5	13	5	5	0	0	16	18	15	-1	2	18	6	8
-2	6	13	8	10	0	1	16	30	30	0	2	18	25	25
-1	6	13	6	9	1	1	16	12	13	1	2	18	21	22
1	6	13	6	6	-1	2	16	12	13	2	2	18	6	6
2	6	13	4	5	0	2	16	25	25	-1	3	18	22	22
-3	7	13	8	7	1	2	16	22	22	0	3	18	6	7
0	7	13	6	5	2	2	16	8	9	1	3	18	16	17
0	0	14	34	41	-1	3	16	22	22	2	3	18	13	13
0	1	14	10	11	0	3	16	9	10	3	3	18	4	4
1	1	14	33	35	1	3	16	17	17	-2	4	18	5	6
-1	2	14	33	35	2	3	16	13	13	-1	4	18	17	17
0	2	14	10	9	3	3	16	7	6	0	4	18	14	15
1	2	14	8	8	-2	4	16	9	9	1	4	18	4	5
2	2	14	22	23	-1	4	16	17	17	2	4	18	9	9
-1	3	14	8	8	0	4	16	15	15	3	4	18	6	7
0	3	14	25	26	1	4	16	5	7	-2	5	18	13	13
1	3	14	7	7	2	4	16	9	10	-1	5	18	4	5
2	3	14	6	5	3	4	16	7	7	0	5	18	10	11
3	3	14	12	13	4	4	16	3	3	1	5	18	9	8
-2	4	14	23	23	-2	5	16	13	13	2	5	18	3	3
-1	4	14	6	7	-1	5	16	6	7	3	5	18	4	5
0	4	14	6	6	0	5	16	11	11	-2	6	18	5	9
1	4	14	16	16	1	5	16	9	9	1	6	18	6	6
2	4	14	4	4	2	5	16	3	4	-3	7	18	8	7
3	4	14	3	3	3	5	16	5	5	-2	7	18	9	3
4	4	14	6	7	-2	6	16	6	10	-1	7	18	9	6
-2	5	14	5	5	-1	6	16	6	9	0	7	18	5	5
-1	5	14	14	16	0	6	16	5	4	0	1	19	19	20
0	5	14	5	4	1	6	16	6	6	0	2	19	16	18
1	5	14	4	4	2	6	16	4	4	1	2	19	14	16
2	5	14	8	9	-2	7	16	12	4	-1	3	19	15	16
3	5	14	3	2	0	7	16	4	5	1	3	19	12	12

Tab. 55, Fortsetzung

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
2	2	19	9	10	-1	5	21	4	0	-3	6	24	10	9
-1	4	19	12	12	0	5	21	7	7	0	6	24	7	7
0	4	19	10	11	1	5	21	5	6	-2	7	24	7	6
1	4	19	4	C	1	6	21	4	4	0	1	25	12	12
2	4	19	6	7	0	0	22	28	30	0	2	25	11	11
3	4	19	6	5	0	1	22	4	1	1	2	25	9	10
-2	5	19	9	10	1	1	22	25	26	-1	3	25	9	10
-1	5	19	3	0	-1	2	22	26	26	1	3	25	9	8
0	5	19	8	8	1	2	22	4	0	2	3	25	6	6
1	5	19	6	7	2	2	22	18	18	-1	4	25	7	8
3	5	19	4	4	-1	3	22	3	0	0	4	25	6	7
-2	6	19	5	7	0	3	22	20	20	1	4	25	3	0
-1	6	19	6	7	1	3	22	3	0	2	4	25	5	5
1	6	19	4	5	3	3	22	10	10	3	4	25	4	4
0	7	19	3	4	-2	4	22	19	18	-2	5	25	6	6
0	0	20	23	21	-1	4	22	4	0	0	5	25	5	5
1	1	20	17	18	1	4	22	13	13	1	5	25	4	4
-1	2	20	18	18	-2	5	22	4	0	2	5	25	3	0
0	2	20	10	11	-1	5	22	13	13	-2	6	25	4	5
1	2	20	9	10	2	5	22	7	7	0	6	25	2	0
2	2	20	12	13	-3	6	22	9	10	1	6	25	3	3
-1	3	20	9	10	0	6	22	7	8	-3	7	25	7	4
0	3	20	13	14	-2	7	22	9	7	0	0	26	11	14
1	3	20	8	8	0	1	23	14	15	0	1	26	6	6
2	3	20	6	6	0	2	23	12	13	1	1	26	12	12
3	3	20	7	8	1	2	23	11	12	-1	2	26	12	12
-2	4	20	12	13	-1	3	23	11	12	0	2	26	5	6
-1	4	20	8	8	0	3	23	3	0	1	2	26	6	5
0	4	20	7	7	1	3	23	8	8	2	2	26	8	9
1	4	20	9	9	-1	3	23	8	8	-1	3	26	6	5
2	4	20	5	5	0	4	23	8	8	0	3	26	9	10
3	4	20	3	3	2	4	23	5	6	1	2	26	5	4
4	4	20	3	4	3	4	23	4	4	2	3	26	4	3
-2	5	20	6	6	3	4	23	4	4	3	2	26	5	5
-1	5	20	8	9	-2	5	23	7	8	-2	4	26	9	9
0	5	20	6	5	-1	5	23	3	0	-1	4	26	5	4
1	5	20	4	4	0	5	23	6	6	0	4	26	4	4
2	5	20	5	5	1	5	23	5	5	1	4	26	6	6
3	5	20	4	2	2	6	23	4	4	2	4	26	3	3
0	6	20	6	6	-1	7	23	6	4	3	4	26	3	2
1	6	20	5	3	0	0	24	29	26	-2	5	26	3	3
-1	7	20	9	3	0	1	24	3	1	-1	5	26	5	6
0	7	20	4	2	1	1	24	23	23	0	5	26	3	3
0	1	21	17	17	-1	2	24	23	23	2	5	26	4	4
0	2	21	14	15	0	2	24	3	1	0	6	26	4	4
1	2	21	13	14	-2	2	24	3	1	-2	7	26	7	4
-1	3	21	13	14	2	2	24	17	16	0	1	27	10	10
1	3	21	11	11	0	3	24	17	18	0	2	27	9	9
2	3	21	9	9	1	3	24	3	0	1	2	27	8	8
-1	4	21	10	11	3	3	24	10	9	-1	3	27	8	8
0	4	21	9	10	-2	4	24	14	16	0	3	27	4	0
1	4	21	3	0	1	4	24	10	11	1	3	27	6	7
2	4	21	6	6	3	4	24	3	0	2	3	27	6	5
3	4	21	5	5	-2	5	24	3	0	-1	4	27	7	7
-2	5	21	8	9	-1	5	24	11	11	0	4	27	5	6
					2	5	24	7	6	1	4	27	3	0

Tab. 55, Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	4	27	4	4	1	4	30	3	2	-1	5	24	6	4
3	4	27	3	3	2	4	30	4	3	0	5	24	3	0
-2	5	27	6	5	-2	5	30	6	4					
0	5	27	5	4	-1	5	30	3	2					
1	5	27	3	4	0	5	30	4	4					
-1	6	27	4	4	1	5	30	4	3					
0	0	28	6	5	0	1	31	8	7					
0	1	28	12	11	0	2	31	7	6					
1	1	28	4	5	1	2	31	6	6					
-1	2	28	4	5	-1	3	31	5	6					
0	2	28	11	10	1	3	31	5	4					
1	2	28	10	9	-1	4	31	5	4					
2	2	28	3	4	0	4	31	5	4					
-1	3	28	10	9	1	4	31	3	0					
0	3	28	3	4	-2	5	31	4	4					
1	3	28	8	7	1	5	31	3	3					
2	3	28	6	6	0	0	32	9	8					
-1	4	28	8	7	0	1	32	4	3					
0	4	28	7	6	1	1	32	7	7					
1	4	28	4	3	-1	2	32	8	7					
2	4	28	4	4	0	2	32	3	3					
3	4	28	4	3	2	2	32	5	5					
-2	5	28	7	6	-1	3	32	3	2					
0	5	28	5	5	0	3	32	7	6					
1	5	28	4	4	1	3	32	3	2					
-1	6	28	4	4	2	3	32	3	2					
-3	7	28	7	3	3	3	32	3	3					
0	1	29	9	8	-2	4	32	6	5					
0	2	29	8	8	1	4	32	4	4					
1	2	29	6	7	-1	5	32	4	4					
-1	3	29	7	7	0	5	32	3	1					
1	3	29	5	5	0	1	33	7	5					
2	3	29	4	4	0	2	33	5	5					
-1	4	29	5	5	1	2	33	5	4					
0	4	29	5	5	-1	3	33	4	4					
2	4	29	4	3	1	3	33	5	4					
3	4	29	3	3	2	3	33	4	3					
-2	5	29	5	4	-1	4	33	4	4					
-1	5	29	3	0	0	4	33	4	3					
0	5	29	4	4	1	4	33	3	0					
1	5	29	4	3	2	4	33	3	2					
-2	6	29	4	3	-2	5	33	3	3					
0	6	29	3	0	0	5	33	4	3					
0	0	30	6	5	1	5	33	3	2					
0	1	30	10	9	0	0	34	11	9					
1	1	30	4	4	1	1	34	9	8					
0	2	30	9	8	-1	2	34	9	8					
1	2	30	9	7	0	2	34	4	0					
2	2	30	3	3	1	2	34	3	0					
-1	3	30	8	7	2	2	34	7	6					
0	3	30	5	4	0	2	34	8	6					
1	3	30	6	5	1	3	34	4	0					
2	3	30	5	4	3	3	34	4	4					
3	3	30	4	2	-2	4	34	8	6					
-1	4	30	6	5	1	4	34	6	4					
0	4	30	6	5	2	4	34	3	0					

3. Anhang III

Kurze Beschreibung des WARBURG MANOMETERS und des Meßprinzips
nach Lit. 85

Abb. 26 Schematische Darstellung
der WARBURG Apparatur



- F = Reaktionsgefäß
- S = Seitenarm
für die Zugabe von
Reaktionspartnern
- G = Schliffstopfen zum Ver-
schließen des Seitenarms
mit Gasventil
- M = Manometer
- R = Reservoir für Manometer-
flüssigkeit; durch Verän-
dern der Schraubenklemme
kann die Höhe der Manome-
terflüssigkeit in den Ma-
nometerarmen verändert
werden
- T = Dreiwegehahn
- C = abgetrenntes Gefäß

Die Skala des Manometers ist
in Zentimeter und Millimeter
kalibriert.

Das Gerät (Abb. 26) besteht aus einem abnehmbaren Reaktionsge-
fäß (F) mit einem Seitenarm (S), das über einen Schliff mit dem
Manometer verbunden ist. Das Manometer (M) ist mit einer Flüs-
sigkeit bekannter Dichte gefüllt. Das Reaktionsgefäß wird in
einem Wasserbad konstanter Temperatur gehalten. Zwischen den
Messungen wird die ganze Einheit geschüttelt, um einen raschen
Gasaustausch zwischen Gas- und Flüssigphase zu gewährleisten.

Der Temperaturunterschied zwischen Reaktionsgefäß im Wasserbad und dem Manometer wird als klein angenommen und vernachlässigt.

Das Manometer besitzt einen offenen und einen geschlossenen Arm. An der geschlossenen Seite wird ein Referenzpunkt festgelegt (150 mm), auf den der Flüssigkeitsstand im geschlossenen Arm des Manometers einreguliert wird, bevor man den Druckunterschied abliest.

Meßprinzip:

Zur Messung der Sauerstoffaufnahme bei einer chemischen Reaktion wird durch drehen der Schraubenklemme das Flüssigkeitsniveau auf den Referenzpunkt bei geöffnetem Dreiwegehahn eingestellt. Sodann wird dieser Hahn verschlossen und der Nullstand des Manometers abgelesen. Nach festgelegten Zeitspannen wird der sich einstellende Druckunterschied abgelesen. Dazu wird das Niveau der Manometerflüssigkeit an der mit dem Reaktionsgefäß verbundenen Seite mit Verdrehen der Schraubenklemme auf den Referenzpunkt eingestellt und der Höhenunterschied zur Flüssigkeitssäule im offenen Arm des Manometers abgelesen.

Mit dieser Methode läßt sich sehr gut die Änderung des Volumens eines Gases erfassen. Will man zwei Gase nebeneinander messen, muß dafür gesorgt werden, daß das eine dauernd entfernt und sein Partialdruck klein gehalten wird. Dazu kann man in dem abgetrennten Gefäß (C) eine Flüssigkeit unterbringen, die das störende Gas absorbiert.

In dem vorliegenden Fall wurde während der ganzen Reaktion H_2S freigesetzt, das durch eine Pb^{2+} -Lösung absorbiert wurde.

Auswertung:

Zur Auswertung läßt sich folgende Gleichung ableiten

$$x = h \cdot k = h \left[\frac{V_g \frac{273}{T} + V_f \alpha}{P_o} \right]$$

- wobei x = Menge des ausgetauschten Gases in μl (0°C , 760 mm Hg)
 h = beobachteter Höhenunterschied der Manometerflüssigkeit in mm
 V_g = Volumen des Gasraumes im Reaktionsgefäß mit allen Seitenarmen bis zum Referenzpunkt im Manometer für jede Einheit eine Apparatekonstante
 V_f = Volumen der Flüssigkeit im Reaktionsgefäß
 P_0 = Normaldruck, 10000 mm bei Brodie'scher Lösung als Manometerflüssigkeit
 T = Temperatur des Wasserbades in Kelvin
 α = Löslichkeit des Gases bei einem Partialdruck von 1 at

In die Ableitung geht der Luftdruck mit ein. Er wird für die Zeit der Messung als konstant angesehen. Dies trifft aber meist nicht zu. Um den dabei begangenen Fehler auszugleichen, verfolgt man an einer zweiten Manometereinheit, die außer dem reagierenden System alle Komponenten enthält, die Schwankungen des Gasvolumens, die durch Temperaturunterschiede im Wasserbad oder durch Luftdruckunterschiede verursacht sind. Mit den hier gewonnenen Vergleichswerten werden die eigentlichen Meßwerte korrigiert. Man nennt dieses zweite Manometer Thermobarometer.

Als Manometerflüssigkeit wurde eine Brodie'sche Lösung verwendet, die genau die Dichte 1 g/cm^3 besitzt. Sie wurde von der Firma Braun in Melsungen bezogen.

4. Anhang IV

Zusammenstellung der Meßdaten der T_c -Messungen

Tab. 56

a) $Li_x(H_2O)_yTaS_2$		
Präparat direkt hergestellt, S. Tab. 8, S. 19	- (paramagn.)	
durch Ionenaustausch hergestellt		3.83
direkt hergestellt, LiOH ausgewaschen		4.4
" " , mit LiOH (pH 9)		
Monohydratform ($d = 9 \text{ \AA}$), kurzzeitig aufbewahrt		5.5
wie letztes Präp., mit H_2O versetzt		3.55
dasselbe Präp. an Luft		5.3
wieder mit H_2O versetzt		3.3
b) $Na_x(H_2O)_yTaS_2$		
Verschiedene Präparate ohne besondere Vorsicht behandelt	5.2 - 5.5	
Präp. lange Zeit an Luft ($d = 9 \text{ \AA}$)	5.5 - 5.6	
Präp. mit H_2O versetzt	5.2	
wieder an Luft	5.5	
Phasengemisch (tern. Phase, 18- $\text{\AA}$ -Phase)	5.16	
Präp. 1 Woche unter H_2O gemahlen	5.00	
Präp. 1 Jahr alt (voll hydratisiert $d \approx 12 \text{ \AA}$; röntgenographisch einwandfrei)	5.54	
Präp. 1 Jahr alt (durch Hydrolyse stark angegriffen)	4.6	
Proben behandelt mit DMSO	2.83 - 5.16	
c) $K_x(H_2O)_yTaS_2$		
Präp. nach Reaktsbedgn. in Tab. 8, S. 19		
Molverhältnis 1 : 60		4.92
Molverhältnis 1 : 25, lange an Luft		5.00

Präp. Molverhältnis 1 : 25, feucht, gleich nach Aufarbeitung gemessen	5.5
in Reibschale zerrieben	5.2 - 5.3
Präp. durch Ionenaustausch hergestellt vor dem Austausch gemahlen	4.96
ohne Vorbehandlung	5.5
Präp. hydrolysiert	4.42
Präp. versch. Reaktsbdgn. (Güte der Röntgenaufnahmen im Rückstrahlbereich verschieden)	4.7 - 5.5
Präp. behandelt mit DMSO	2.98 - 5.78

d) $\text{Rb}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$

Präp. nach Tab. 8, S. 19	
Molverhältnis 1 : 40	4.34
Molverhältnis 1 : 10 (in Abhängigkeit von Reaktsbdgn.)	3.17 - 4.4
Präp. Molverhältnis 1 : 10, feucht, sofort ge- messen, offensichtlich optimale Reaktsbdgn.	5.48 - 5.52
zerrieben, über Nacht an Luft	4.3
Präp. durch Ionenaustausch hergestellt	4.4
Präp. mit DMSO behandelt	2.45 - 5.13

e) $\text{Cs}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$

Präp. direkt hergestellt, nahezu unabhängig von den Reaktsbdgn.	2.8 - 2.96
ein Präp.	max. 3.26 min. 2.96
nach Zerreiben	2.92
Präp. durch Ionenaustausch hergestellt	2.75 - 2.96
Präp. behandelt mit DMSO	3.75 - 4.01

H. Literaturverzeichnis

- 1) J. A. Wilson, A. D. Yoffee, Adv. Phys. 18, 193 (1969)
A. D. Yoffe, Festkörperprobleme XIII, 1 (1973)
- 2) F. Hulliger, Structure and Bonding, Vol. 4, S. 83 ff.,
Springer Verlag Berlin 1968
- 3) T. H. Geballe, in "Superconductivity in d- and f-Band Metals",
AIP Conference Proc., Nr. 4, ed. by
H. C. Wolfe, New York, 1972
- 4) R. Ruthardt, Diss., München 1968
A. Weiss, R. Ruthardt, Z. f. Naturf. 24 b, 256, 355, 1066 (1969)
- 5) F. R. Gamble et al., Science 168, 568 (1970)
- 6) F. R. Gamble et al., Science 174, 493 (1971)
- 7) T. H. Geballe, Scientific American 225, 22 (1971)
- 8) F. R. Gamble, J. H. Osiecki, F. J. DiSalvo, J. Chem. Phys. 55,
3525 (1971)
F. J. DiSalvo et al., Phys. Rev. Lett. 27, 310 (1971)
- 9) B. G. Silbernagel, F. R. Gamble, Phys. Rev. Lett. 32, 1436 (1974)
R. R. Chianelli et al., Inorg. Chem. 14, 1691 (1975)
- 10) R. Schöllhorn, A. Weiss, Z. f. Naturf. 27 b, 1277, 1278, 1428
(1972)
R. Schöllhorn, A. Weiss, R. Ruthardt, Z. f. Naturf. 27 b,
1275 (1972)
R. Schöllhorn, E. Sick, A. Weiss, Z. f. Naturf. 28 b, 168 (1973)
- 11) W. Rüdorff, Chimia 19, 489 (1965)
- 12) M. Danot, A. Leblanc, J. Rouxel, Bull. Soc. Chim. Fr. 2670 (1969)
M. Danot, J. Rouxel, J. Bichon, Bull. Soc. Chim. Fr. 3930 (1971)
A. Leblanc-Soreau et al., Mat. Res. Bull. 9, 191 (1974)
- 13) W. P. Omlor, F. Jellinek, J. less common metals 20, 121 (1970)
- 14) G. V. Subba Rao et al., J. Sol. State Chem. 2, 323 (1974)
- 15) R. B. Somoano, V. Hadek, A. Rembaum, J. Chem. Phys. 58, 697
- 16) G. A. Wieggers et al., Mat. Res. Bull. 9, 1261 (1974) (1973)
- 17) M. B. Dines, Mat. Res. Bull. 10, 287 (1975)
- 18) L. Conroy, K. R. Pisharody, J. Sol. State Chem. 4, 345 (1972)
H. P. B. Rimmington, A. A. Balchin, B. K. Tanner,
J. Cryst. Growth 15, 51 (1972)
A. A. Al-Hilli, B. L. Evans, J. Cryst. Growth 15, 93 (1972)
- 19) R. Schöllhorn, A. Lerf, Abstr. IV. International Conference
on Non-aqueous Solutions, Wien 1974
R. Schöllhorn, A. Lerf, J. less common metals 42, 89 (1975)

- 20) R. Schöllhorn, A. Lerf, F. Sernetz, Z. F. Naturf. 29 b, 810, (1974)
- 21) K. Th. Wilke, Kristallzüchtung, 2. Aufl., VEB Berlin 1973
- 22) K. Th. Wilke, J. Cryst. Growth 1, 41 (1967)
- 23) H. J. Scheel, J. Cryst. Growth 24/25, 669 (1974)
- 24) G. Weiss, Ann. Chim. (Paris) 1, 446 (1946)
- 25) R. Schneider, J. Prakt. Chemie 8, 38 (1873); *ibid.* 56, 415 (1897)
- 26) W. Rüdorff, K. Stegemann, Z. Anorg. Allg. Chemie 251, 376 (1943)
- 27) B. v. Laar, D. J. Ijdo, J. Sol. State Chem. 3, 590 (1971)
- 28) W. Rüdorff, A. Stössel, V. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chemie 357, 264 (1968)
- 29) W. Bronger et al., Z. Anorg. Allg. Chemie 375, 1 (1970)
 W. Bronger, J. Huster, J. less common metals 23, 67 (1971)
 W. Bronger, P. Böttcher, Z. Anorg. Allg. Chemie 390, 1 (1972)
 O. Günther, W. Bronger, J. less common metals 31, 255 (1973)
 J. Huster, W. Bronger, J. Sol. State Chem. 11, 254 (1974)
- 30) M. Danot, J. Rouxel, O. Gorochoy, Mat. Res. Bull. 9, 1383 (1974)
- 31) F. J. DiSalvo et al., J. Chem. Phys. 59, 1922 (1973)
- 32) N. Karnezos, L. B. Welsh, M. W. Shafer, Phys. Rev. B 11, 1808 (1975)
- 33) P. Cossee, J. M. v. d. Berg, Inorg. Chim. Acta 2, 143 (1968)
- 34) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 2, S. 887, 2. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart 1962
- 35) H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1962
- 36) S. N. Flengas, Cap. 2 in Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 2, ed. by J. Braunstein, G. Mamantov, G. P. Smith, Plenum Press, New York 1973
- 37) B. G. Korshunov, V. V. Safonov, Russ. J. Inorg. Chem. 6, 385 (1961)
 V. V. Safonov, B. G. Korshunov, Z. N. Shevtsova, Russ. J. Inorg. Chem. 7, 1021 (1962)
- 38) V. V. Safonov et al., Russ. J. Inorg. Chem. 9, 763 (1964); *ibid.* 10, 359 (1965)
- 39) Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie, Nb Bd 49, Teil B 4, S. 234, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1973
- 40) K. Huber et al., Helv. Chim. Acta 41, 2411 (1958)
- 41) D. Inman, R. H. Sethi, R. Spencer, J. Electroanal. Chem. 29, 137 (1971)
- 42) F. Quemper, D. Deroo, M. Rigaud, J. Electrochem. Soc. 119, 1353 (1972)

- 43) J. Dartnell, K. E. Johnson, L. L. Shreir, J. less common metals 6, 85 (1964)
 R. D. Caton, H. Freund, Anal. Chem. 36, 15 (1964)
 Y. Saeki, T. Suzuki, J. less common metals 9, 362 (1965)
 T. Suzuki, Electrochim. Acta 15, 127 (1970)
- 44) T. Suzuki, Electrochim. Acta 15, 303 (1970)
- 45) B. Cleaver, A. J. Davies, D. J. Shiffrin, Electrochim. Acta 18, 747 (1973)
- 46) F. G. Bodewig, J. A. Plambeck, J. Electrochem. Soc. 116, 607 (1969)
- 47) U. Hofmann, W. Rüdorff, Anorganische Chemie, 19. Aufl., Vieweg, Braunschweig 1966
- 48) H. A. Laitinen, J. W. Pankey, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1053 (1959)
 H. A. Laitinen, J. A. Plambeck, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1202 (1965)
- 49) G. Charlot, B. Trémillon, les reactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, Gauthier-Villars Editeur, Paris 1963
- 50) R. Gut, Helv. Chim. Acta 43, 830 (1960)
- 51) L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B 8, 3719 (1973)
- 52) F. Jellinek, MTP International Review of Science, Inorg. Chem. Series one, Vol. 5, Cap. 9, ed. by D. W. A. Sharp, H. J. Emeleus, Butterworths, London 1972
- 53) G. Grams, Diss. Tübingen 1961
- 54) M. St. Whittingham, F. R. Gamble, Mat. Res. Bull. 10, 363 (1975)
- 55) H. A. Graf, Diss. München 1974
- 56) G. H. Stout, L. H. Jensen, X-Ray Structure Determination-A practical guide, Macmillan Company, London 1968
- 57) D. Philipp, Datensammlung mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer durch das Programmsystem DST, Inst. f. Kristallographie und Mineralogie der Universität München, 1969
- 58) International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England
 Vol I (1969) Vol II (1967) Vol III (1968)
- 59) G. M. Sheldrick, Kristallographisches Programmsystem, Cambridge 1976
- 60) F. Jellinek, Arkiv Kemi 20, 447 (1963)
- 61) U. Hofmann et al., Z. f. Kristallographie 86, 340 (1933)
- 62) R. E. Grim, Clay Mineralogy, 2. Aufl., Mac Graw Hill, New York, 1968

- 63) A. Weiss, K. Hartl, U. Hofmann, Z. f. Naturf. 12 b, 351, 669 (1957)
 A. Weiss, K. J. Hilke, Angew. Chemie 77, 347 (1965)
 U. Grosse-Brauckmann et al., Z. f. Naturf. 28 b, 239 (1973)
- 64) A. Weiss, A. Weiss, Angew. Chemie 72, 413 (1960)
- 65) J. V. Acrivos et al., J. Phys. C 4, L 18 (1971)
- 66) R. Schöllhorn, A. Weiss, J. less common metals 36, 229 (1974)
 R. Schöllhorn, A. Weiss, Z. f. Naturf. 28 b, 711 (1973)
- 67) M. St. Whittingham, Mat. Res. Bull. 9, 1681 (1974)
- 68) L. G. Schön, Diss. München 1970
- 69) W. C. Hamilton, J. A. Ibers, Hydrogen Bonding in Solids, W. A. Benjamin, New York 1968
- 70) J. J. Fripiat, J. Phys. Chem. 64, 1234 (1960)
- 71) V. C. Farmer, J. D. Russell, Trans. Faraday Soc. 67, 2737 (1971)
- 72) R. C. Mackenzie, Ber. Deutsch. Ker. Gesellsch. 41, 696 (1964)
- 73) U. Mayer, V. Gutmann, Structure and Bonding, Vol 12, S. 113 ff., Springer Berlin 1972
- 74) J. Donohue, J. Mol. Biol. 45, 231 (1969)
- 75) R. Schöllhorn, A. Weiss, Z. f. Naturf. 28 b, 172 (1973)
- 76) W. L. Reynolds, DMSO in inorganic chemistry in Progress in Inorganic Chemistry, ed. by St. J. Lippard, Vol 12, S. 1 ff., Interscience Publishers, New York 1970
- 77) C. N. R. Rao, Solid State Chemistry, Dekker Inc., New York 1974
- 78) G. F. Walker, Nature 166, 695 (1950)
- 79) J. Stauff, Kolloidchemie, Springer Verlag, Berlin 1960
- 80) E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam 1948
- 81) F. Helfferich, Ionenaustauscher, Band I, Verlag Chemie, Weinheim 1959
- 82) A. Weiss, G. Lagaly, Koll. Zeitschr. 237, 266, 364 (1970);
 ibidem 238, 485 (1970); ibidem 243, 48 (1971)
- 83) W. A. Little, Phys. Rev. 134 A, 1416 (1964)
- 84) R. Schöllhorn, H. Meyer, Mat. Res. Bull. 9, 1237 (1974)
- 85) W. W. Umbreit, J. F. Stauffer, R. H. Burris, Manometric Techniques, Burgess Publishing Company, Minneapolis 1964
- 86) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, übersetzt von H. P. Fritz, Verlag Chemie, Weinheim 1968
- 87) A. Lerf, Diplomarbeit München 1973
- 88) R. M. Barrer, Cap. 6 in Nonstoichiometric Compounds, ed. by L. Mandelcorn, Academic Press, New York 1964
 A. Weiss, Chem. Ber. 91, 487 (1958)

- 89) J. F. Revelli, W. A. Phillips, J. Sol. State Chem. 9, 176 (1974)
- 90) R. C. Morris, R. V. Coleman, Phys. Rev. B 7, 991 (1973)
- 91) R. B. Somoano, A. Rembaum, Phys. Rev. Lett. 27, 402 (1971)
R. B. Somoano, V. Hadek, A. Rembaum, in Superconductivity in d- and f-Band Metals, AIP Conference Proc. Nr. 4, ed. by H. C. Wolfe, New York 1972
R. B. Somoano et al., J. Chem. Phys. 62, 1068 (1975)
- 92) J. F. Nagle, in Treatise on Solid State Chemistry, Vol 5, Cap 1 ed. by N. B. Hannay, Plenum Press, New York 1975
- 93) W. Buckel, Supraleitung, Physik Verlag, Weinheim 1972
- 94) S. F. Meyer, J. V. Acrivos, T. H. Geballe, Proc. Nat. Acad. Sci, USA. 72, 464 (1975)
- 95) W. E. Lawrence, S. Doniach, Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. Vol 12, 361 (1970)
- 96) L. N. Bulaevskii, Sov. Phys. JETP 38, 634 (1974)
L. N. Bulaevskii, A. A. Guseinov, JETP Lett. 19, 382 (1974)
- 97) J. C. Tsang, M. W. Shafer, B. L. Crowder, Phys. Rev. B 11, 155 (1975)
- 98) R. Schöllhorn, E. Sick, A. Lerf, Mat. Res. Bull. 10, 1005 (1975)
- 99) F. Sernetz, Diss. Gießen 1975
- 100) F. Sernetz, A. Lerf, R. Schöllhorn, Mat. Res. Bull. 2, 1597 (1974)
- 101) H. Krebs, Z. f. Naturf. 27 a, 236 (1972)

Lebenslauf

Am 28. 5. 1948	geb. in Mindelheim als Sohn des Molkereimeisters Anton Lerf und seiner Ehefrau Amalie, geb. Lecheler
1954 - 1959	Besuch der Volksschule in Wessobrunn
1959 - 1968	Besuch des Humanistischen Gymnasiums in Weilheim
1968	Reifeprüfung
WS 1968/69	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
April 1970	Diplom-Vorprüfung
März 1973	Diplom-Hauptprüfung
Mai - November 1973	Diplomarbeit unter Anleitung von Dr. R. Schöllhorn im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Weiss am Institut für anorganische Chemie der Universität
Dezember 1973	Beginn der Dissertation unter Anleitung von Dr. R. Schöllhorn
seit Juni 1974	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

